



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**ROBERTA DE CASTRO SOUZA**

**SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE MICRO-ONDAS DAS  
NANOESTRUTURAS DE  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> E ESTUDO DAS  
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS**

**UBERLÂNDIA-MG**

**2016**

ROBERTA DE CASTRO SOUZA

**SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE MICRO-ONDAS DAS  
NANOESTRUTURAS DE  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> E ESTUDO DAS  
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre.

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Renata Cristina de Lima

UBERLÂNDIA-MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S729s Souza, Roberta de Castro, 1990-  
2016 Síntese hidrotérmica de micro-ondas das nanoestruturas de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e estudo das propriedades estruturais e eletroquímicas / Roberta de Castro Souza. - 2016.

111 f. : il.

Orientadora: Renata Cristina de Lima.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Bismuto - Teses. 3. Nanoestrutura - Teses. 4. Grafeno - Teses. I. Lima, Renata Cristina de, . II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

---

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 237/PPQUI.

DATA: 18/07/2016

DISCENTE: Roberta de Castro Souza

MATRÍCULA: 11422QMI010

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese hidrotérmica de micro-ondas das nanoestruturas de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e estudo das propriedades eletroquímicas.

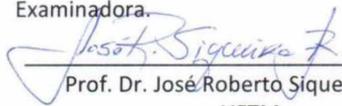
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

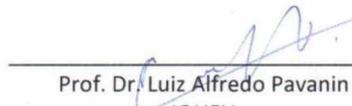
LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização de óxidos nanoestruturados com potenciais aplicações tecnológicas.

Às oito horas e trinta minutos do dia dezoito de julho do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores José Roberto Siqueira Junior, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Luiz Alfredo Pavanin e Renata Cristina de Lima, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE MICRO-ONDAS DAS NANOESTRUTURAS DE  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  E  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 13 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior  
UFTM

  
Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin  
IQUFU

  
Orientador(a): Prof. Dr. Renata Cristina de Lima – IQUFU

*Aos meus Pais, Benedito e Rosangela, por todo o amor e dedicação na minha  
educação.*

## *AGRADECIMENTOS*

Primeiramente agradeço á Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

A toda minha família de um modo muito especial, os meus pais, Benedito e Rosângela, ao meu irmão, Rodrigo, e ao meu namorado, Rafael, pelo incentivo, confiança, amor e apoio.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dra. Renata Cristina de Lima, pela orientação, ensinamentos e confiança depositada em mim, permitindo assim a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Nossol do IQUFU pela orientação para realização dos testes eletroquímicos e pelas discussões no exame de qualificação de mestrado.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e os demais colaboradores do LIEC – UFSCar – São Carlos por ter concedido o laboratório para a realização das medidas de microscopia eletrônica deste trabalho.

Aos amigos de laboratório pela amizade, ajuda durante toda a pesquisa e por contribuírem diretamente para que esse trabalho fosse realizado.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química, pela convivência, contribuição e conhecimentos compartilhados.

Aos meus amigos, por tornarem os dias mais alegres.

Ao Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin do IQUFU e o Prof. Dr. José Roberto Siqueira Júnior do ICENE-UFTM pela participação na banca de defesa do mestrado e contribuição no trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química UFU, pela confiança e pela oportunidade de realizar este curso de pós-graduação.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”*

***Theodore Roosevelt***

## RESUMO

No presente trabalho, foram obtidas nanoestruturas de óxido e oxi-carbonato de bismuto e os nanocompósitos a partir da combinação desses materiais de bismuto com óxido de grafeno reduzido (RGO) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas variando as condições de síntese. A estrutura dos materiais foi caracterizada pelas técnicas de difração de raios X e refinamento Rietveld, que mostraram a formação da fase monoclinica do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e tetragonal do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , indicando uma estrutura periódica a longo alcance. Para as amostras obtidas após 4 e 8 minutos de síntese e para os nanocompósitos preparados com 8 e 16 mg de GO ocorre a mistura das duas fases monoclinica e tetragonal. As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo indicaram a influência do tempo e da rota de síntese sob a morfologia das partículas formadas. Diferentes morfologias com formas arredondadas, de placas e de folhas decorrentes da influência do tempo de síntese foram observadas para amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . As amostras de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  apresentaram forma de bastões e para os nanocompósitos obtidos não houve mudanças significativas nas morfologias. Os modos vibracionais na região do infravermelho do óxido e oxi-carbonato de bismuto foram caracterizados e foi possível verificar a redução do GO durante o processo hidrotérmico para formação dos nanocompósitos. Os espectros no UV-vis revelaram bandas de transferência de carga decorrentes às transições no *band gap* dos nanomateriais de bismuto e a partir dos mesmos foi possível calcular os valores de *band gap* para as amostras. O método de síntese utilizado na preparação das amostras apresenta vantagens em termos de alta reatividade dos reagentes, fácil controle da solução ou reações de interface, e principalmente com baixa poluição do ar e baixo consumo de energia. As amostras apresentaram propriedades eletroquímicas, nas quais o desempenho eletroquímico e as medidas dos tempos de carga e descarga dependem principalmente das quantidades de óxido de grafeno utilizado na síntese dos materiais devido à cooperação entre a capacitância de dupla camada do óxido de grafeno e da pseudo-capacitância do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sendo estes responsáveis por importantes aplicações, principalmente em capacitores para armazenamento de energia, cujos valores de capacitância específica obtidos, como  $9,25 \text{ F cm}^{-2}$  para a amostra de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (16 mg), são superiores aos valores encontrados na literatura.

**Palavras-Chave:** nanoestruturas de bismuto, nanocompósitos, óxido de grafeno, micro-ondas, capacitores.

## ABSTRACT

In the present work, we obtained nanostructures of bismuth oxide and oxy-carbonate and nanocomposite from the combination of these bismuth materials with reduced graphene oxide (RGO) by hydrothermal microwave assisted varying the synthesis conditions. The material structure was characterized by X-ray diffraction and Rietveld refinement, which showed the formation of the monoclinic  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  phase and the tetragonal  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , indicating a periodic structural organization at long range. Samples that remain longer in the reactor and nanocomposites prepared with 8 and 16 mg of GO are mixture of both monoclinic and tetragonal phases. The images of scanning electron microscopy by field emission indicated the influence of time and the synthesis route on the morphology of the particles formed. Different morphologies with rounded, plates and sheets shapes resulting from the influence of the synthesis time was observed for  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  samples. Samples of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  exhibited morphology of rods and nanocomposites showed no significant changes in the obtained morphologies. The vibrational modes of the bismuth oxide and oxy carbonate were characterized by indicating the phases were formed, and in addition, it was observed that GO is converted to RGO during thermal reduction process for the formation of nanocomposites. UV-vis spectra showed charge transference bands, due to *band gap* transitions of bismuth nanomaterials and allowed to obtain values of *band gap* for the samples. The method of synthesis used in the preparation of the samples has advantages in terms of high reactivity of the reagents, easy control of the solution or interface reactions, and mostly low air pollution and low power consume. Samples showed electrochemical properties, in which the electrochemical performance and measures of charge and discharge times depends on the quantities of graphene oxide used in the synthesis of materials, due to the cooperation between the double layer capacitance of graphene oxide and pseudo-capacitance of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , which are responsible for important applications, especially in capacitors for energy storage, which specific capacitance values are higher than the values found in the literature, allowing to obtain capacitors with capacitance values of  $9.25 \text{ F cm}^{-2}$ .

**Keywords:** bismuth nanostructures, nanocomposites, graphene oxide, microwave heating, capacitors.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Representação esquemática das temperaturas de transformação para as fases $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ e $\epsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	<b>3</b>
<b>Figura 2</b> – Representação da estrutura cristalina monoclinica ( $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) vista para o plano (010). Esferas cinza representam átomos Bi, enquanto esferas vermelhas representam os átomos de O. A estrutura tem um Bi com número de coordenação cinco (Bi-I poliedro verde) e outro com número de coordenação seis (Bi-II poliedro azul) .....	<b>4</b>
<b>Figura 3</b> – Representação da estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .....	<b>5</b>
<b>Figura 4</b> – Representação das formas alotrópicas do carbono que podem ser obtidas a partir do grafeno. Da esquerda para direita estão o fulereno, o nanotubo e o grafite.....	<b>7</b>
<b>Figura 5</b> - Representação da estrutura do óxido de grafeno com presença dos grupos funcionais .....	<b>9</b>
<b>Figura 6</b> – Representação da localização das micro-ondas no espectro eletromagnético .....	<b>10</b>
<b>Figura 7</b> - Esquema representativo da direção de fluxo de calor por (a) aquecimento de convecção convencional e (b) por aquecimento de micro-ondas .....	<b>11</b>
<b>Figura 8</b> - Esquema representativo de capacitores eletroquímicos .....	<b>14</b>
<b>Figura 9</b> – Imagem do sistema hidrotérmico de micro-ondas .....	<b>18</b>
<b>Figura 10</b> – Imagem dos acessórios utilizados no sistema hidrotérmico de micro-ondas. [1] Parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento (“borboleta”), [5] borracha vedadora, [6] fita veda-rosca, [7] ferramentas para vedação do reator .....	<b>19</b>
<b>Figura 11</b> - Fluxograma representativo da obtenção nanoestruturas de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I de síntese. ....	<b>20</b>
<b>Figura 12</b> - Fluxograma representativo da obtenção nanocompósitos $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /GO obtidos via rota II de síntese .....	<b>21</b>
<b>Figura 13</b> - Fluxograma representativo da obtenção do nanocompósito $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /RGO obtido via rota II de síntese utilizando como reagente o óxido de grafeno reduzido .....	<b>22</b>
<b>Figura 14</b> - Fluxograma representativo da obtenção nanoestruturas de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ obtidas via rota III de síntese .....	<b>23</b>
<b>Figura 15</b> - Fluxograma representativo da obtenção do nanocompósito $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ /GO obtido via rota IV de síntese .....	<b>24</b>
<b>Figura 16</b> - Foto do eletrodo de pasta de carbono .....	<b>25</b>

<b>Figura 17</b> - Difratoogramas de raios X das amostras de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I de síntese .....	<b>29</b>
<b>Figura 18</b> - Difratoogramas de raios X das amostras de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ obtidas via rota II de síntese .....	<b>31</b>
<b>Figura 19</b> - Difratoograma de raios X da amostra de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ obtida via rota II de síntese, utilizando como reagente o óxido de grafeno reduzido.....	<b>32</b>
<b>Figura 20</b> - Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para as amostras de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I de síntese nos tempos de (a) 2 min, (b) 4 min e (c) 8 min.....	<b>34</b>
<b>Figura 21</b> - Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para as amostras de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ obtidas via rota II de síntese nas quantidades de (a) 4 mg, (b) 8 mg e (c) 16 mg de GO .....	<b>36</b>
<b>Figura 22</b> - Resultado obtido por Refinamento Rietveld para a amostra de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ obtida via rota II utilizando como reagente o óxido de grafeno reduzido..	<b>39</b>
<b>Figura 23</b> - Representação da estrutura monoclinica obtida do Refinamento Rietveld para a amostra de óxido de bismuto obtida via rota I de síntese no tempo de 2 min .....	<b>40</b>
<b>Figura 24</b> - Imagens de MEV-FEG das amostras de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I de síntese nos tempos de (a) 2 min, (b) 4 min e (c) 8 min .....	<b>42</b>
<b>Figura 25</b> - Imagens de MEV-FEG para as amostras de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ obtidas via rota II de síntese nas quantidades de (a) 4 mg, (b) 8 mg e (c) 16 mg de GO .....	<b>44</b>
<b>Figura 26</b> - Imagem de MEV-FEG para a amostra de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ obtida via rota II de síntese, utilizando o óxido de grafeno reduzido .....	<b>46</b>
<b>Figura 27</b> - Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I de síntese.....	<b>47</b>
<b>Figura 28</b> - Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ e $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ obtidas via rota II de síntese.....	<b>48</b>
<b>Figura 29</b> - Espectros UV-vis das amostras de (a) $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I de síntese e (b) $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ obtidas via rota II de síntese.....	<b>50</b>
<b>Figura 30</b> - Espectro de $(F(R)h\nu)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ sintetizado no tempo de 2 minutos .....	<b>52</b>
<b>Figura 31</b> - Difratoogramas de raios X das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ obtidas via rota III de síntese .....	<b>53</b>
<b>Figura 32</b> - Difratoograma de raios X da amostra de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$ obtidas via rota IV de síntese .....	<b>55</b>

<b>Figura 33</b> - Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para as amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ obtidas via rota III de síntese nos tempos de (a) 2 min, (b) 4 min e (c) 8 min .....	<b>56</b>
<b>Figura 34</b> - Resultado obtido por Refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$ obtida via rota IV de síntese na quantidade de 8 mg GO .....	<b>59</b>
<b>Figura 35</b> - Representação da estrutura tetragonal obtida do Refinamento Rietveld para a amostra de oxi-carbonato de bismuto obtida via rota III de síntese no tempo de 2 min .....	<b>60</b>
<b>Figura 36</b> - Imagens de MEV-FEG das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ obtidas via rota III de síntese nos tempos de (a) 2 min, (b) 4 min e (c) 8 min .....	<b>62</b>
<b>Figura 37</b> - Imagem de MEV-FEG da amostra de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$ obtida via rota IV de síntese .....	<b>64</b>
<b>Figura 38</b> - Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$ obtidas via rotas III e IV de síntese .....	<b>65</b>
<b>Figura 39</b> - Espectros UV-vis das amostras de (a) $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ obtidas via rota III de síntese e (b) $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$ obtida via rota IV de síntese.....	<b>67</b>
<b>Figura 40</b> - Voltamogramas cíclicos decorrentes da aplicação de 50 ciclos nos diferentes eletrodos de pasta de carbono (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2 min); (b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (4 mg) e (c) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (16 mg), (d) sobreposição dos voltamogramas (a-c). Eletrólito 6 M de KOH, velocidade de varredura de $20 \text{ mV s}^{-1}$ e faixa de potencial -1,35 a 0,2 V.....	<b>69</b>
<b>Figura 41</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes velocidades de varredura de 5 a $50 \text{ mV s}^{-1}$ para diferentes eletrodos de pasta de carbono (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2 min); (b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (4 mg); (c) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (16 mg) e (d) sobreposição dos voltamogramas (a-c). Eletrólito 6 M de KOH e faixa de potencial -1,35 a 0,2 V.....	<b>70</b>
<b>Figura 42</b> -Curvas de carga e descarga galvanostática dos diferentes eletrodos de pasta de carbono (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2 min); (b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (4 mg) e (c) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (16 mg), em diferentes densidades de corrente como demonstrado nas legendas. Eletrólito 6 M de KOH e faixa de potencial -1,3 a 0,2 V.....	<b>73</b>
<b>Figura 43</b> - Curvas dos valores de capacitância obtidas a partir dos diferentes eletrodos de pasta de carbono (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2 min); (b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (4 mg) e (c) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (16 mg), em diferentes densidades de corrente como demonstrado nas legendas. Eletrólito 6 M de KOH e faixa de potencial -1,3 a 0,2 V.....	<b>74</b>

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> - Reagentes químicos utilizados na síntese das amostras .....	<b>19</b>
<b>Tabela 2</b> - Valores de largura à meia altura relativa ao pico (120) mais intenso no DRX das amostras obtidas via rotas I e II de síntese .....	<b>30</b>
<b>Tabela 3</b> - Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para as amostras $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>35</b>
<b>Tabela 4</b> - Valores dos parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld para as amostras $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>35</b>
<b>Tabela 5</b> - Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para as amostras $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO .....	<b>37</b>
<b>Tabela 6</b> - Valores dos parâmetros de rede da fase monoclinica ( $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) obtidos pelo método de Rietveld para as amostras $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO .....	<b>37</b>
<b>Tabela 7</b> - Valores dos parâmetros de rede da fase tetragonal (Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) obtidos pelo método de Rietveld para as amostras $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO .....	<b>37</b>
<b>Tabela 8</b> - Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para a amostra $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /RGO .....	<b>39</b>
<b>Tabela 9</b> - Valores dos parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld para a amostra $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /RGO .....	<b>39</b>
<b>Tabela 10</b> - Variação do <i>band gap</i> das amostras obtidas via rotas I e II de síntese .....	<b>52</b>
<b>Tabela 11</b> - Valores de largura à meia altura relativa ao pico (013) mais intenso no DRX das amostras obtidas via rotas III e IV de síntese .....	<b>54</b>
<b>Tabela 12</b> - Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para as amostras Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	<b>57</b>
<b>Tabela 13</b> - Valores dos parâmetros de rede da fase tetragonal (Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) obtidos pelo método de Rietveld para as amostras Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	<b>57</b>
<b>Tabela 14</b> - Valores dos parâmetros de rede da fase monoclinica ( $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) obtidos pelo método de Rietveld para as amostras Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	<b>58</b>
<b>Tabela 15</b> - Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para a amostra Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /GO .....	<b>59</b>
<b>Tabela 16</b> - Valores dos parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld para a amostra Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /GO .....	<b>59</b>
<b>Tabela 17</b> - Variação do <i>band gap</i> das amostras obtidas via rotas III e IV de síntese ..	<b>66</b>

<b>Tabela 18</b> - Valores das capacitâncias (C) obtidas a partir das curvas de descarga para os eletrodos de pasta de carbono em faixa de potencial -1,3 a 0,2 V .....	<b>75</b>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

**LISTA DE ABREVIATURAS**

GO = Óxido de grafeno

RGO = Óxido de grafeno reduzido

EDLCs = Capacitores elétricos de dupla camada

DRX = Difração de raios X

MEV-FEG = Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

UV-vis = Espectroscopia de Reflectância na região do Ultravioleta e visível

Gr-O = Óxido de grafite

EPC = Eletrodos de pasta de carbono

JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standard

GSAS = General Structure Analysis System

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Nanomateriais.....	1
1.2 Estruturas dos Materiais de Bismuto.....	2
1.3 Nanocompósitos.....	5
1.4 Óxido de grafeno.....	6
1.5 Métodos de síntese.....	9
1.5.1 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	10
1.6 Propriedades Eletroquímicas.....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	17
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	18
3.1 Sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	18
3.2 Obtenção das amostras.....	19
3.3 Confeção dos eletrodos de pasta de carbono (EPC).....	25
3.4 Técnicas de caracterização das amostras.....	26
3.4.1 Difração de raios X (DRX).....	26
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	27
3.4.3 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho (IV).....	27
3.4.4 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis).....	27
3.5 Medidas Eletroquímicas.....	28
3.5.1 Voltametria Cíclica.....	28
3.5.2 Carga e descarga galvanostática.....	28
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
4.1 PARTE I: Resultados obtidos a partir das rotas I e II de síntese.....	29
4.1.1 Difração de raios X e Refinamento Rietveld.....	29

4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	41
4.1.3	Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho (IV).....	46
4.1.4	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) .....	49
4.2	PARTE II: Resultados obtidos a partir das rotas III e IV de síntese.....	53
4.2.1	Difração de Raios X e Refinamento Rietveld .....	53
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	61
4.2.3	Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho (IV).....	64
4.2.4	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) .....	66
4.3	Medidas Eletroquímicas .....	68
4.3.1	Voltametria Cíclica .....	68
4.3.2	Testes de Carga e Descarga Galvanostática .....	71
5.	CONCLUSÕES .....	77
6.	PERSPECTIVAS .....	79
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Nanomateriais

A nanotecnologia tem atraído considerável atenção da comunidade científica nos últimos anos devido às propriedades que os materiais nanoestruturados podem causar na qualidade de vida e preservação do meio ambiente. Nanomateriais com atividades catalíticas, dispositivos microeletrônicos, sensores para o tratamento, monitoramento e detecção de poluentes, dentre outros, podem ser desenvolvidos por meio da nanotecnologia (FERREIRA et al., 2009; BIJU et al., 2008; YAN et al., 2011). A nanociência teve um avanço após as descobertas dos nanotubos de carbono realizadas por Sumio Iijima há mais de duas décadas (IJIMA, 1991). Desde então há o objetivo de se desenvolver novas propriedades aos materiais e inovar nos processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna para manipular átomos e moléculas (NUNES, 2013).

A pesquisa e o desenvolvimento da ciência na escala “nano” visam manipular materiais com graus estruturais na ordem de  $10^{-9}$  m, e integrá-los para formar componentes em sistemas maiores (VIEIRA et al., 2014). Os nanomateriais apresentam propriedades ópticas, magnéticas, dielétricas e catalíticas que dependem da forma e tamanho das partículas (GREGORY et al., 2012; MOURA et al., 2010; PASCHOALINO et al., 2010).

Os materiais nanoestruturados possuem suas propriedades físicas e químicas diferentes das propriedades do mesmo material em dimensões de macroescala, e são essas novas propriedades que estão sendo exploradas, uma vez que surgem novas possibilidades de aplicações nas mais diversas áreas da ciência (MEHTA, 2002; BIJU et al., 2008; RAO et al., 2001). Dentre os nanomateriais semicondutores, os oxicarbonatos e óxidos de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) têm se mostrado atraentes, devido suas às propriedades eletrônicas e sua elevada condutividade elétrica (IRMAWATI et al., 2004; CHANGLE et al., 2011).

A nanotecnologia abrange diversas áreas de pesquisa tais como, medicina, física, química, ciência da computação e engenharias, que atuam no desenvolvimento de novos materiais e nas aplicações para produção de semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, chips, entre outros (MARINHO, 2013; ZARBIN, 2007).

Para que as nanoestruturas obtidas possam ser eficientemente utilizadas em aplicações tecnológicas e biomédicas, deve-se preocupar com o meio de síntese e também com as condições utilizadas para obtenção dos nanomateriais. Um mesmo material preparado por diferentes metodologias e técnicas de síntese pode apresentar mudanças significativas na sua estrutura cristalina, na morfologia e em suas propriedades (SHARMA et al., 2011; SHOJAEI et al., 2010; MUSIC et al., 2002). Dentre os métodos utilizados para a preparação de nanopartículas destaca-se o método sol-gel (LIMA et al., 2007; YAN et al., 2011), hidrotérmico convencional (XIONG et al., 2010), hidrotérmico assistido por micro-ondas (MARINHO et al., 2015), coprecipitação (GOPALAKRISHNAN et al., 2013) e método solvotermal (CAO et al., 2015).

## 1.2 Estruturas dos Materiais de Bismuto

O bismuto é um elemento raro, ocorrendo livre em rochas e mais comumente, associado a outros minerais. Também é encontrado como produto do decaimento radioativo do chumbo e não ocorre em abundância na natureza (BERMEJO et al., 2006). Os primeiros registros do bismuto metálico datam de cerca de 1556, no entanto ele foi estabelecido como um elemento em 1739 por Potts e Bergman, após a investigação e determinação precisa das propriedades reativas deste metal (SUZUKU et al., 2001).

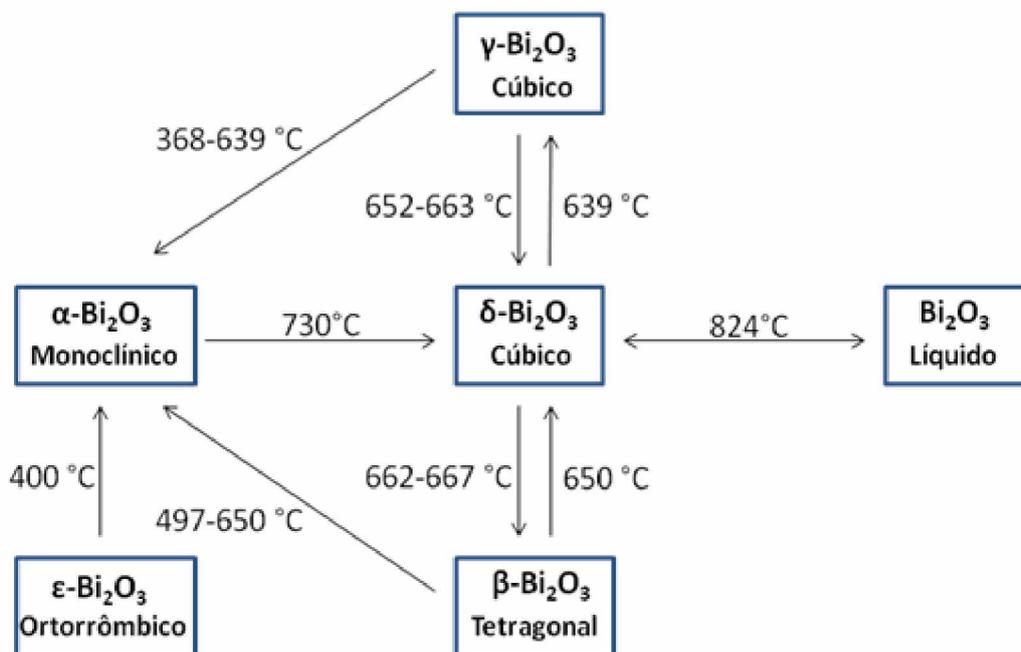
Como um elemento metálico estável o bismuto possui coloração branca, baixa dureza e pertencente ao grupo 15 da tabela periódica. O bismuto (Bi) tem dois estados de oxidação importantes, Bi(III) e Bi(V), sendo a forma trivalente a mais comum e estável, devido ao elevado efeito do par inerte que dificulta a perda dos cinco elétrons de valência (NAN et al., 2007).

O polimorfismo descreve a existência de múltiplas estruturas cristalinas com uma única composição química, as quais podem ser seletivamente obtidas de acordo com os parâmetros do meio reacional, como os precursores, temperatura e pressão (WALSH et al., 2013; LEMOS, 2015). Em óxidos metálicos, o estudo dos polimorfos é de grande interesse, pois esses podem proporcionar acesso a uma gama de propriedades distintas das fases termodinamicamente mais estáveis.

O óxido de bismuto se apresenta sob a forma de cinco diferentes polimorfos:  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e a recentemente caracterizada fase  $\varepsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Além

disso, um polimorfo triclínico metaestável chamado de  $\omega$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foi relatado na literatura por ocorrer em substrato de óxido de berílio ( $\text{BeO}$ ) em temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (GUALTIERI et al., 1997). A Figura 1 ilustra as temperaturas de mudanças de fases entre as estruturas do óxido de bismuto.

**Figura 1** – Representação esquemática das temperaturas de transformação para as fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\varepsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



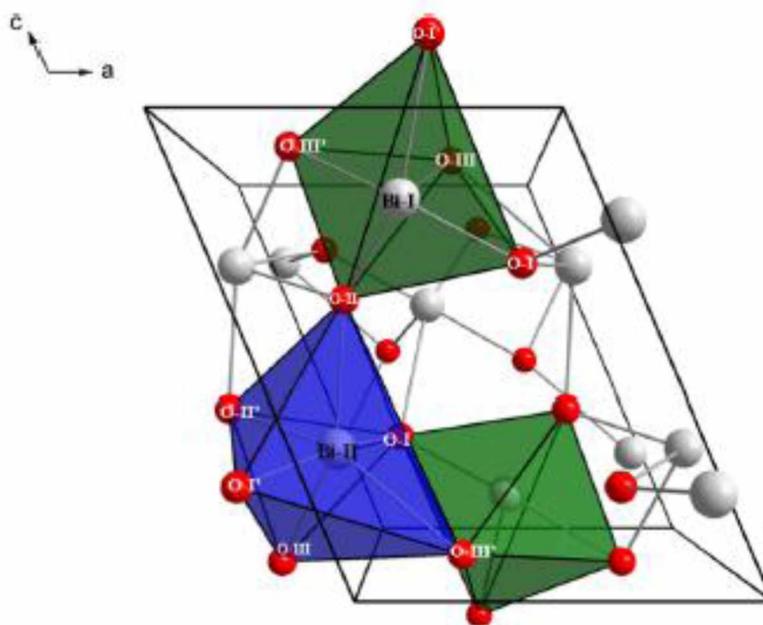
**Fonte:** A autora.

Em temperatura ambiente, a fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (monoclínica) é a mais estável. A  $729\text{ }^\circ\text{C}$  transforma-se em  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (cúbico) sendo estável até  $824\text{ }^\circ\text{C}$ , onde atinge o seu ponto de fusão. Por resfriamento, as duas fases metaestáveis podem ser obtidas, tetragonal  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  e a fase cúbica de corpo de centrado  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  à  $639\text{ }^\circ\text{C}$ , que pode ainda se transformar na fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na faixa de temperatura de  $650$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (ATOUI et al., 1998; NARANG et al., 1994).

Dentre os polimorfos do óxido de bismuto, a fase  $\alpha$  encontrada em condições ambientes têm se mostrado atraente, devido suas propriedades eletrônicas e sua elevada condutividade iônica sob a forma de óxido, com gap direto de  $2,8\text{ eV}$  (IRMAWATI et al., 2004; CHANGLE et al., 2011). O polimorfo  $\alpha$  do óxido de bismuto se cristaliza na estrutura monoclínica, pertencente ao grupo espacial  $\text{P}21/c$  ( $a = 5,8499\text{ \AA}$ ,  $b = 8,1698\text{ \AA}$ ,

$c = 7,5123 \text{ \AA}$ ). Nesta fase a célula unitária contém dois átomos de Bi (Bi-I e Bi-II) e três átomos de oxigênios (O-I, O-II, e O-III), de acordo com a Figura 2 (PEREIRA et al., 2013; XIANGYANG et al., 2012).

**Figura 2** – Representação da estrutura cristalina monoclinica ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) vista para o plano (010). Esferas cinza representam átomos Bi, enquanto esferas vermelhas representam os átomos de O. A estrutura tem um Bi com número de coordenação cinco (Bi-I poliedro verde) e outro com número de coordenação seis (Bi-II poliedro azul).

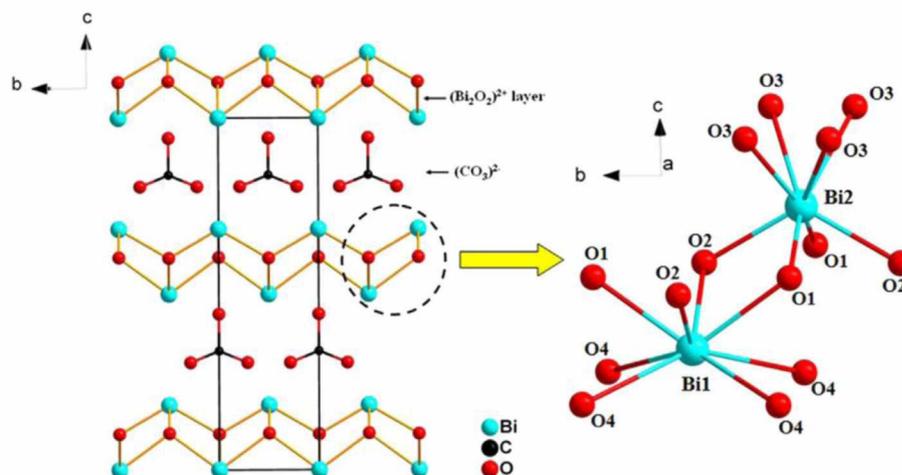


**Fonte:** PEREIRA et al., 2013.

Os dois átomos Bi tem coordenação diferente com os átomos de O: Bi-I tem a coordenação com cinco átomos de O (dois O-I, dois O-III, e um O-II), enquanto Bi-II tem a coordenação com seis átomos (dois O-I, dois O-III e dois O-II) (PEREIRA et al., 2013).

O bismuto também pode ser encontrado sob a forma de oxi-carbonato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), que é um semicondutor com energia de *band gap* de 3,3 eV. O  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  se cristaliza na estrutura tetragonal, pertencente ao grupo espacial  $I4/mmm$  ( $a = b = 3,865 \text{ \AA}$  e  $c = 13,675 \text{ \AA}$ ) como demonstrado na Figura 3 (HONGWEI et al., 2014).

**Figura 3** – Representação da estrutura cristalina do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .



**Fonte:** HONGWEI et al., 2014.

Observa-se na Figura 3 que oxi-carbonato de bismuto é construído por camadas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  e grupos planares  $(\text{CO}_3)$  isolados. Na estrutura cristalina do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , as camadas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  e  $(\text{CO}_3)^{2-}$  são intercrescidas com o plano ortogonal do grupo  $(\text{CO}_3)^{2-}$  ao plano das camadas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . À direita da Figura 3, pode ser visto os dois tipos de átomos de Bi que são coordenados com oito átomos de oxigênio, resultando no poliedro Bi-O com grande distorção (HONGWEI et al., 2014; YAN et al., 2010).

Os materiais de bismutos oferecem perspectivas como materiais funcionais, devido suas aplicações promissoras em vários campos, incluindo sensores de gás, células a combustível de óxidos sólidos, fotocatalisadores, capacitores e cerâmicas elétricas (GANGQIANG, et al. 2013).

O estudo da síntese e das propriedades dos materiais de bismuto ajuda a compreender as propriedades e aplicações para os óxidos e oxi-carbonatos de bismuto, o que constitui pré-requisito para o desenvolvimento de um semicondutor inovador.

### 1.3 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são definidos como materiais obtidos pela união de dois ou mais componentes, sendo que, ao menos um dos materiais utilizados está em escala nanométrica e, isso difere os nanocompósitos dos compósitos tradicionais, cujas dimensões reduzidas dos componentes, em geral, tamanhos variando entre 1 nm à 100

nm, o que representa uma elevada área de superfície específica. Dimensões reduzidas também aumentam as interações entre a partícula e o meio melhorando as propriedades dos nanocompósitos (MEIRA et al., 2015). Estes materiais podem apresentar melhoras nas propriedades mecânicas (elasticidade, resistência, tenacidade, alongamento), térmicas (aumento na resistência térmica), químicas (melhor resistência a solventes e à umidade), elétricas (aumento na condutividade elétrica, menor resistividade) e ópticas (maior transparência) (AJAYAN et al., 2003).

A interação entre dois ou mais componentes confere aos nanocompósitos propriedades superiores aquelas apresentadas pelos materiais convencionais. Tal possibilidade se mostra interessante, pois permite explorar as propriedades dos materiais em sinergia, intensificar ou ainda obter novas propriedades (LI et al., 2011).

Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com sua constituição, em três principais tipos: orgânico-orgânico, inorgânico-inorgânico e orgânico-inorgânico ou híbrido (MEIRA et al., 2015). Os nanocompósitos orgânico-orgânico são formados por nanocargas orgânicas dispersas em um polímero. Os nanocompósitos inorgânico-inorgânico podem ser constituídos pela mistura de um ou mais minerais, tais como, cimento, cal e gipsita, com pequena fração de nanopartículas inorgânicas, ou ainda do emprego de formas alótropas inorgânicas de carbono decoradas com nanopartículas de materiais inorgânicos. Os nanocompósitos do tipo orgânico-inorgânico são formados a partir de uma matriz polimérica com carga inorgânica nanométrica dispersa. São também chamados de nanocompósitos poliméricos (BENZHI et al., 2014; SHUZHAO et al., 2011).

#### **1.4 Óxido de grafeno**

Encontra-se na literatura relatos sobre a possibilidade de decorar nanotubos de carbono com nanopartículas metálicas semicondutoras a partir da redução dos íons metálicos previamente adsorvidos (GEORGAKILAS et al., 2007). No entanto, estudos mais atuais apresentam como estratégia a utilização de folhas de grafeno ou óxido de grafeno (GO) de forma análoga aos nanotubos de carbono (SHUZHAO et al., 2011).

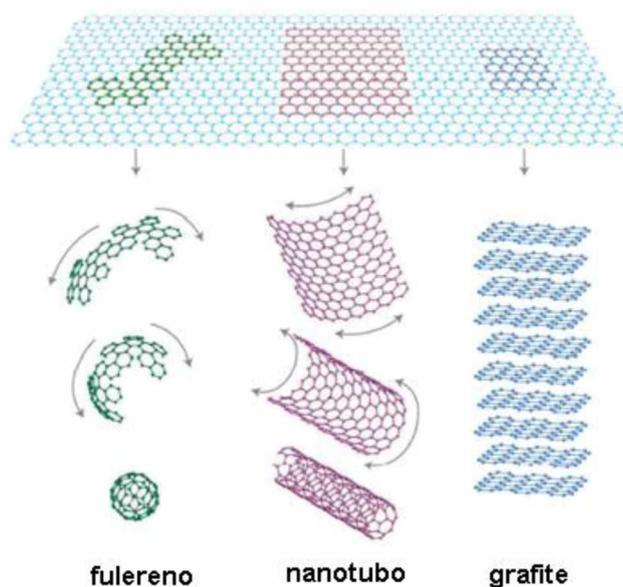
As propriedades térmicas, elétricas, ópticas e mecânicas únicas do grafeno o fazem um excelente candidato para uma variedade de aplicações na nanociência e nanotecnologia. Sabendo-se que essas propriedades podem ter uma pequena variação de

acordo, com o método de produção do grafeno, isso vêm sendo motivo de alguns estudos (O'BREIN et al., 2010).

O grafeno é um material bidimensional em forma de folha, constituído de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  arranjados em hexágonos dispostos em uma rede cristalina hexagonal, que possui a formação de três ligações  $\sigma$  entre os átomos de carbono. As ligações  $\sigma$  são as mais fortes conhecidas em um sólido e são responsáveis pela robustez da estrutura cristalina do grafeno. O orbital  $p_z$  restante pode ligar-se a átomos de carbono vizinhos formando ligações covalentes  $\pi$ , mais fracas, que são responsáveis por quase todas as excepcionais propriedades eletrônicas do grafeno (WONG et al., 2011).

Considera-se que até 10 folhas empilhadas ainda constitui como material de grafeno, após isso já é tratado como grafite. Cada folha pode ser dobrada em estruturas zero dimensionais, os fulerenos; enroladas em estruturas unidimensionais, os nanotubos; ou empilhadas em uma estrutura tridimensional, o grafite, conforme apresentado na Figura 4 (GEIM et al., 2007; CARVALHO, 2011).

**Figura 4** – Representação das formas alotrópicas do carbono que podem ser obtidas a partir do grafeno. Da esquerda para direita estão o fulereno, o nanotubo e o grafite.



**Fonte:** GEIM, 2007.

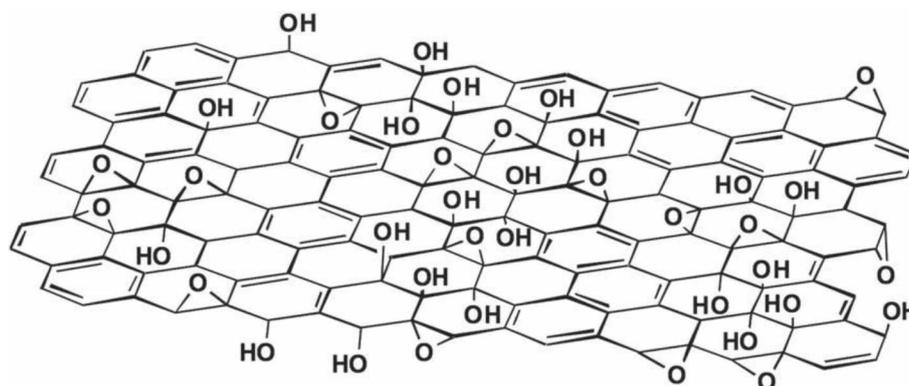
Atualmente são descritas na literatura algumas formas de se obter folhas de grafeno, tais como: decomposição de etanol utilizando plasma de argônio (DATO et al.,

2008) e deposição química de vapor utilizando catalisadores metálicos como filme de níquel (KIM et al., 2009). No entanto, grande parte dos métodos descritos são adaptações da metodologia de Hummers e Offeman, que inicialmente descreve a obtenção de óxido de grafite, pelo uso de ácido sulfúrico e permanganato de potássio como agentes oxidantes (HUMMERS et al., 1958). A etapa posterior que trata-se da esfoliação deste óxido de grafite e gera como produto o óxido de grafeno, é a etapa mais recentemente explorada de diversas formas, como por exemplo, o uso de micro-ondas (HASSAN et al., 2009) e banhos ultrassônicos (STANKOVICH et al., 2007).

O óxido de grafeno é um material eletricamente isolante devido a mudanças de hibridização dos átomos de carbono oxidado  $sp^2$  para  $sp^3$ . Por intermédio dos processos de redução é possível restaurar a rede  $\pi$  e restabelecer a condutividade elétrica do material, tornando o óxido de grafeno reduzido semelhante ao grafeno puro, que se destaca por suas propriedades de alta resistência mecânica, elevada transparência e flexibilidade. Além disso, o grafeno é considerado um semicondutor de *band gap zero*, pois sua banda de valência está em contato com a banda de condução, permitindo que o material possua propriedades condutoras, o diferenciando de metais comuns por não possuir elétrons livres na banda de condução (WANG et al., 2010). Por isso que a etapa de redução está entre as mais importantes reações do óxido de grafeno, e esta pode ser realizada por redução química, térmica e eletroquímica (DREYER et al., 2010; SCHNIEPP et al., 2006; MINGMING et al., 2016).

A Figura 5 ilustra uma estrutura de óxido de grafeno com os grupos funcionais hidroxilas e epóxidos situados nos planos e os grupos carbonilas e carboxílicos nas extremidades da folha, a presença desses grupos funcionais oxigenados polares tornam o grafeno hidrofílico, e assim apresenta uma boa dispersão em água (YANWU et al., 2010).

**Figura 5** – Representação da estrutura do óxido de grafeno com presença dos grupos funcionais.



**Fonte:** YANWU et al., 2010.

Visando melhorar as propriedades interessantes já conhecidas dos materiais semicondutores, a síntese de nanocompósitos envolvendo a combinação de nanomateriais de bismuto com materiais de carbono estão sendo realizadas. Comparando aos materiais puros de bismuto e grafeno, a formação de nanocompósitos permite modificar e melhorar as propriedades dos mesmos, influenciando no desempenho de seus dispositivos (HUAN-WEN et al., 2010). Isso ocorre devido à grande quantidade de grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do óxido de grafeno, o que confere ao material uma capacidade de realizar interações com outras espécies. A possibilidade de interação dos grupos funcionais do grafeno é a principal razão dos recentes trabalhos que utilizam esse material como uma matriz auxiliar na formação de nanocompósitos (SEOW et al., 2009).

### 1.5 Métodos de síntese

Devido às propriedades funcionais, a síntese de nanomateriais semicondutores em condições brandas de temperatura e pressão e com o controle de cristalinidade, tamanho e forma das partículas continua sendo um dos desafios da Química de Materiais.

Vários métodos de obtenção dos materiais de bismuto têm sido utilizados, dentre eles, o método sol-gel (LI et al., 2013; WANG et al., 2011), o método de decomposição térmica (MOISEEV et al., 2000; TABATABAEE et al., 2014), método de precursores poliméricos (TIMONAH et al., 2010), método hidrotérmico convencional (FAISAL et

al., 2014; LIANG et al., 2013), método solvotermal (CAO et al., 2015; YI et al., 2014) e o método hidrotérmico de micro-ondas (WU et al., 2010; MARINHO et al., 2015).

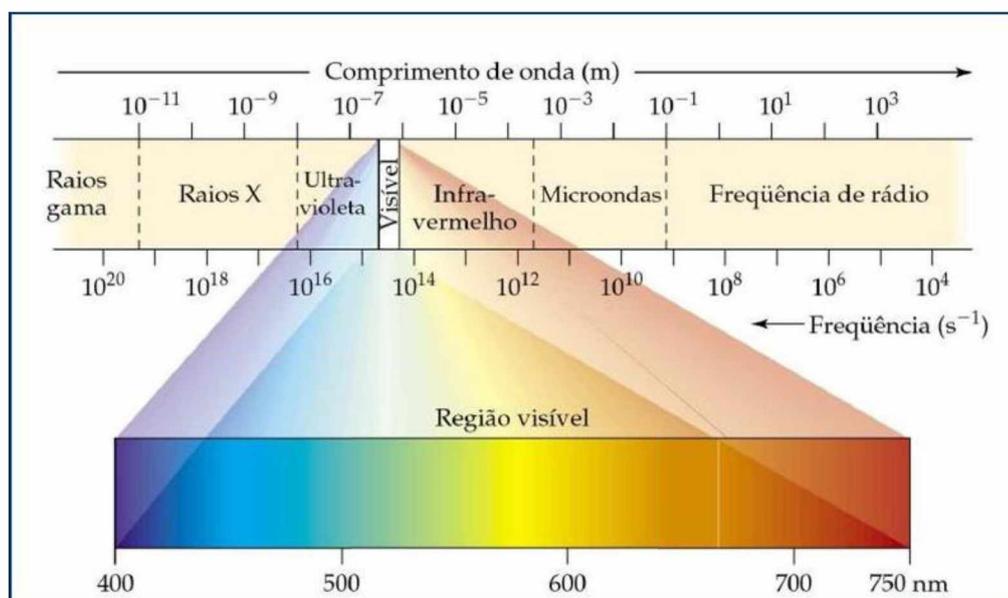
Entre os métodos de síntese utilizados na preparação dos materiais nanoparticulados de bismuto, o método hidrotérmico de micro-ondas têm se mostrado um processo viável devido à simples manipulação do equipamento, geralmente envolve baixo custo de processo, tecnologia limpa e que leva a formação de pós altamente cristalinos sob controle de temperatura e pressão, e partículas com tamanho e formas controladas (LIMA et al., 2008; GHULE et al., 2011).

### 1.5.1 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

A tecnologia das micro-ondas foi associada ao processo hidrotérmico como fonte de aquecimento, permitindo a formação de materiais com diferentes morfologias, em baixas temperaturas e em curtos períodos de processamento (KOMARNENI et al., 1999).

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes, com frequências entre 300 MHz e 30 GHz, as quais correspondem a região do espectro entre 1 mm e 1 m de comprimento de onda. A região de micro-ondas situa-se entre a região do infravermelho e ondas de rádio do espectro eletromagnético, conforme ilustrado na Figura 6 (SIMÕES et al., 2012).

**Figura 6** – Representação da localização das micro-ondas no espectro eletromagnético.

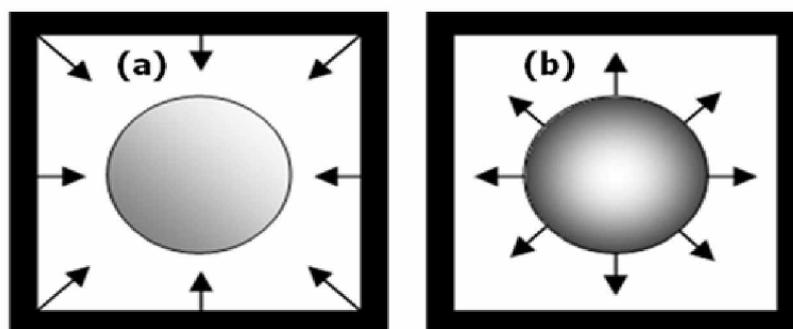


Fonte: BROWN, 2002.

Um dos primeiros usos do forno de micro-ondas nos laboratórios foi na década de 60, na secagem de cerâmicas vermelhas. A Química Analítica foi a primeira a utilizar o forno micro-ondas, sendo que os primeiros relatos de secagem de amostras, digestão de solução para análise elementar e dessorção térmica de compostos se deu na década de 70 (SANSEVERINO, 2002; BARBOZA et al., 2001).

No processamento hidrotérmico convencional, o solvente é aquecido de forma indireta, ou seja, por transmissão de calor, a qual aquece primeiro o reator que, por conseguinte aquece a solução, existindo assim um gradiente de temperatura. Neste caso, o material começa a aquecer a partir da sua superfície que transfere energia térmica para o oxí-carbonato ou óxido a ser processado (Figura 7 (a)). Já no sistema hidrotérmico de micro-ondas, o aquecimento da solução é direto e homogêneo. Na associação do método hidrotérmico com a radiação por micro-ondas, o gradiente térmico praticamente não existe, havendo assim uma nucleação homogênea e um crescimento uniforme das partículas. Logo, o aquecimento do material ocorre do interior do material e dele é transferido para toda vizinhança (Figura 7 (b)) (VOLANTI et al., 2007).

**Figura 7** – Esquema representativo da direção de fluxo de calor por (a) aquecimento de convecção convencional e (b) por aquecimento de micro-ondas.



**Fonte:** VOLANTI et al., 2007.

Portanto, a síntese por micro-ondas proporciona rápido tratamento térmico que envolve mecanismo de polarização iônica e dipolar, e o efeito não-térmico resultante da variação do campo eletromagnético, que oscila na frequência de 2,45 GHz (PEREIRA, 2014).

A polarização iônica envolve a interação das micro-ondas com os solventes. Além das moléculas, uma solução pode conter uma enorme concentração de íons. Quando submetidas a um campo elétrico externo, estas espécies eletricamente

carregadas passam a vibrar periodicamente, podendo assim, colidir com outros íons ou moléculas. Deste modo, ocorre uma conversão de energia cinética em térmica para o sistema. Já a polarização dipolar é um fenômeno bastante comum quando as sínteses por micro-ondas envolvem solventes polares; quando expostos a frequências de micro-ondas, os dipolos moleculares passam a rotacionar se submetidos à ação do campo elétrico, aumentando a probabilidade de ocorrência de colisões efetivas entre as moléculas, convertendo parte da energia rotacional das mesmas em energia translacional e térmica para o sistema (LEMOS, 2015).

Estes efeitos não-térmicos podem resultar num aumento da taxa de difusão, redução na energia de ativação pela polarização, por altas temperaturas localizadas em regiões microscópicas ou por relaxação dielétrica dos nanomateriais (VOLANTI et al., 2007).

Dentre as vantagens relacionadas ao processo de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas encontra-se: que a velocidade de reação é fortemente afetada por uma pequena variação na temperatura; há direta interação de radiação eletromagnética com a matéria otimizando o processo; novos produtos metaestáveis podem ser formados; monocristais são geralmente obtidos; podem ser obtidos produtos de alta pureza a partir de precursores impuros; na maioria dos casos nenhum precipitante é requerido; a poluição é minimizada devido às condições de síntese (KOMARNENI, 2003).

Em decorrência das vantagens que o método hidrotérmico de micro-ondas apresenta, vários trabalhos vêm sendo relatados na literatura sobre a síntese e obtenção de nanoestruturas de diversos materiais. Entretanto a preparação de nanopartículas de bismuto por este método ainda é bastante limitado.

Marinho et al. (2015) utilizaram o referido método de síntese para demonstrar que o tempo utilizado durante o tratamento hidrotérmico de micro-ondas (130 °C por 2 e 8 minutos) podem influenciar na morfologia das nanopartículas obtidas. Nanofolhas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  com presença de pequenas quantidades de fases secundárias são obtidas com aumento do tempo de síntese para 8 minutos.

Zhang et al. (2013) sintetizaram tubos nanoestruturadas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  com fase única  $\alpha$  a 100 °C por 15 minutos. Os nanotubos apresentaram tamanho médio entre 20-40  $\mu\text{m}$  e espessura de 200-450 nm.

Xinjuan et al. (2013) sintetizaram nanocompósitos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$  com redução do óxido de grafeno em solução precursora de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  usando o sistema de micro-ondas. O desempenho fotocatalítico dos compósitos sintetizados foram avaliados frente à

degradação dos corantes alaranjada de metila e azul de metileno, e suas performances dependeram da proporção de óxido de grafeno reduzido presente nos compósitos.

Nesse contexto observa-se que o aquecimento por micro-ondas confere uma maior eficiência ao processo de síntese, permitindo a obtenção de nanopartículas de alta qualidade em menores tempos de síntese e com o emprego de temperaturas mais baixas. Além disso, a capacidade de obter um maior controle sobre a síntese representa um grande diferencial para o desenvolvimento das funcionalidades do material.

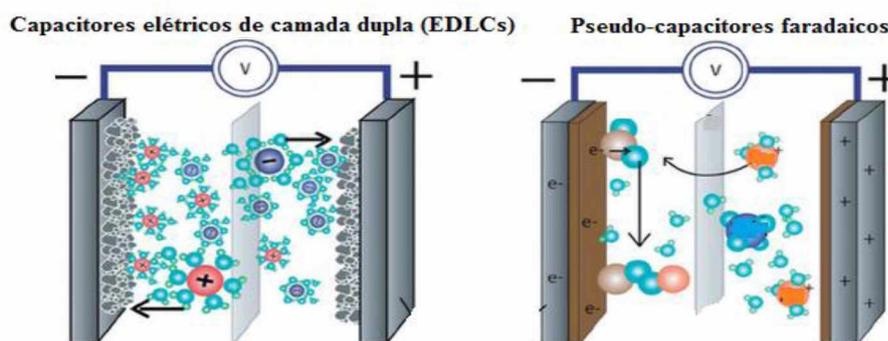
## 1.6 Propriedades Eletroquímicas

Dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia tem aplicações crescentes em sistemas de energia renovável a partir de fontes eólica e solar (WANG et al., 2009).

Os capacitores eletroquímicos ou supercapacitores tem como função o armazenamento de energia, pois apresentam uma maior densidade de potência que as baterias e maior densidade de energia que os capacitores comuns. Esses materiais podem ser utilizados em veículos elétricos, eletrônicos portáteis e acoplados a dispositivos como baterias e células a combustível, para promover potência necessária para aceleração e recuperação rápida em casos de queda de energia (KOTZ et al., 2000).

De acordo com o mecanismo de armazenamento de energia, os capacitores eletroquímicos são classificados como capacitores elétricos de camada dupla (EDLCs), nos quais a energia é armazenada devido a formação da dupla camada elétrica na interface do eletrodo e pseudo-capacitores faradaicos, nos quais a transferência de elétrons ocorre entre o eletrólito e eletrodo por meio das reações redox, conforme ilustrado na Figura 8 (HU et al., 2009; GUPTA et al., 2008). EDLCs armazenam energia por separação da carga formada na interface entre o eletrodo e o eletrólito (NANNAN et al., 2011). Nesses dois casos os processo ocorrem na superfície do material, ou penetram em apenas uma espessura muito fina, o que faz com que esses dispositivos tenham alta ciclabilidade.

**Figura 8** – Esquema representativo de capacitores eletroquímicos.



**Fonte:** CONWAY, 1999.

Os pesquisadores têm demonstrado interesse no desenvolvimento eletroquímico de capacitores com alta potência e energia específica. Os supercapacitores geralmente consistem de eletrodos feitos a partir de materiais altamente porosos (por exemplo, de carvão ativo) com alta área superficial específica ou materiais eletroativos com vários estados de oxidação (CONWAY, 1999 e HU et al., 1999).

A pseudo-capacitância é originada principalmente das reações redox reversíveis faradâicas dos materiais eletroativos, como por exemplo os óxidos de metais de transição que são considerados como materiais promissores para supercapacitores (HU et al., 2002). No entanto, a maioria desses materiais não são encontrados em abundância, sofrem alto custo e apresentam baixa capacidade de reversibilidade durante os processos de carga e descarga (LEE et al., 2007; GUJAR et al., 2006).

Materiais de carbono, tais como carvão ativado, carbono mesoporoso, nanofibras de carbono e nanotubos de carbono normalmente exibem boa capacidade de reversibilidade e estabilidade, mas os valores de capacitância são limitados pelas microestruturas dos materiais poroso. Portanto, uma abordagem eficaz para aumentar a capacitância, seria melhorar um componente pseudo-capacitivo no EDLC (PANDOLFO et al., 2006).

A integração desses dois tipos de materiais para formação dos eletrodos de supercapacitores apresentaria um alto desempenho capacitivo, boa estabilidade e baixo custo (HUAN-WEN et al., 2010).

Devido as propriedades físicas únicas e uma variedade de morfologias, os materiais de bismuto podem fornecer uma grande área de superfície, estabilidade eletroquímica e comportamento pseudo-capacitivo, o que é esperado para se obter uma

contribuição significativa para o avanço no desenvolvimento de supercapacitores. (HONG et al., 2014).

O grafeno tem atraído um interesse considerável ao longo dos últimos anos por conta de suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, decorrentes da sua estrutura (GEIM et al., 2007). As folhas de grafeno quimicamente modificadas possuem alta condutividade, área de superfície elevada e boas propriedades mecânicas comparáveis aos nanotubos de carbono (ZHANG et al., 2010). Os materiais à base de grafeno podem ser facilmente obtidos por simples processamento químico do grafite. Particularmente, como eletrodo em supercapacitores, materiais à base de grafeno têm atraído a atenção recentemente (STOLLER et al, 2008).

O óxido de grafeno é isolante e tem a sua condutividade melhorada à medida que sofre redução e os grupos óxidos não estão presentes na estrutura. A condutividade do óxido de grafeno reduzido é em torno de  $10^4$  vezes maior que a do GO, mas de 10 a 100 vezes menor que a condutividade do grafeno cristalino. Acredita-se que a condutividade inferior do RGO, quando comparada à do grafeno, se deve à presença dos grupos óxidos residuais, mesmo depois da redução, e à existência de defeitos estruturais que são centros de atividade química (GÓMEZ-NAVARRO et al., 2010).

Para desenvolver o potencial dos materiais à base de grafeno e óxidos metálicos para aplicações em supercapacitores, nanocompósitos híbridos de óxidos de metais e óxido de grafeno têm sido preparados por vários métodos. A combinação de materiais de bismuto e óxido de grafeno pode gerar um sistema global com propriedades eletroquímicas melhoradas (DU et al., 2010).

Gujar et al. (2006) estudaram pela primeira vez eletrodos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtidos a partir da eletrodeposição de filmes finos de óxido de bismuto em substrato de cobre. Os filmes obtidos foram empregados com sucesso em eletrodos de supercapacitores proporcionando um desempenho satisfatório, alta reversibilidade eletroquímica, boa estabilidade, alta potência e alta capacitância específica.

Huan-Wen et al. (2010) prepararam eletrodos de materiais de óxido de grafeno e de compósitos de  $\text{GO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Os comportamentos eletroquímicos dos eletrodos foram estudados por meio das técnicas de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e impedância eletroquímica. O eletrododo do compósito  $\text{GO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  exibiu um melhor desempenho capacitivo com potencial para aplicações em supercapacitores.

Nannan et al. (2011) empregaram o método de micro-ondas para preparar compósitos de carbono/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . As medidas eletroquímicas indicaram que a capacitância

específica máxima obtida para eletrodo é produzida pela formação da dupla camada do carbono e da pseudo-capacitância do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , tornando a capacitância do compósito três vezes maior que a capacitância específica do carbono puro.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos:

- Sintetizar nanopartículas de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , e os nanocompósitos desses materiais combinados com óxido de grafeno pelo método hidrotérmico de micro-ondas.
- Caracterizar as amostras obtidas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho (IV) e espectroscopia de reflectância na região do Ultravioleta e visível (UV-vis).
- Investigar a influência da rota de síntese, o tempo de reação na estrutura, cristalinidade e morfologia.
- Estudar as propriedades eletroquímicas das nanoestruturas obtidas.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas

O sistema hidrotérmico de micro-ondas, utilizado neste trabalho, foi desenvolvido pela modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic - 2,45 GHz, 800 W). Como garantia de um melhor desempenho, segurança e controle durante as sínteses, o painel eletrônico do forno micro-ondas foi desativado e o funcionamento do magnetron foi diretamente ligado ao comando de um controlador externo de temperatura. Todos os equipamentos metálicos do sistema (tampa de inox e parafusos) foram aterrados para evitar a formação de arcos voltáicos que possa causar danos ao equipamento. Quanto ao reator, o mesmo é constituído por três partes principais, tais como: válvula de segurança, manômetro de segurança e célula reacional. A válvula de segurança é responsável por manter a segurança do operador. O manômetro, construído com aço inoxidável, tem a finalidade de fornecer o valor da pressão interna dentro do reator. A célula reacional, quase totalmente construída por teflon, possui a capacidade de suportar altas temperaturas além de ser um excelente isolante elétrico. O teflon é um material transparente à ação das micro-ondas.

As Figuras 9 e 10 ilustram o sistema hidrotérmico de micro-ondas e os componentes utilizados, respectivamente.

**Figura 9** – Imagem do sistema hidrotérmico de micro-ondas.



**Fonte:** A autora.

**Figura 10** – Imagem dos acessórios utilizados no sistema hidrotérmico de micro-ondas. [1] Parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento (“borboleta”), [5] borracha vedadora, [6] fita veda-rosca, [7] ferramentas para vedação do reator.



**Fonte:** A autora.

### 3.2 Obtenção das amostras

Os reagentes precursores utilizados na obtenção dos materiais  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  estão dispostos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Reagentes químicos utilizados na síntese das amostras.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de bismuto	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,99	Sigma – Aldrich
Ácido Nítrico P.A.	$\text{HNO}_3$	65	Synth
Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	97	Synth
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,5	Synth

**Fonte:** A autora.

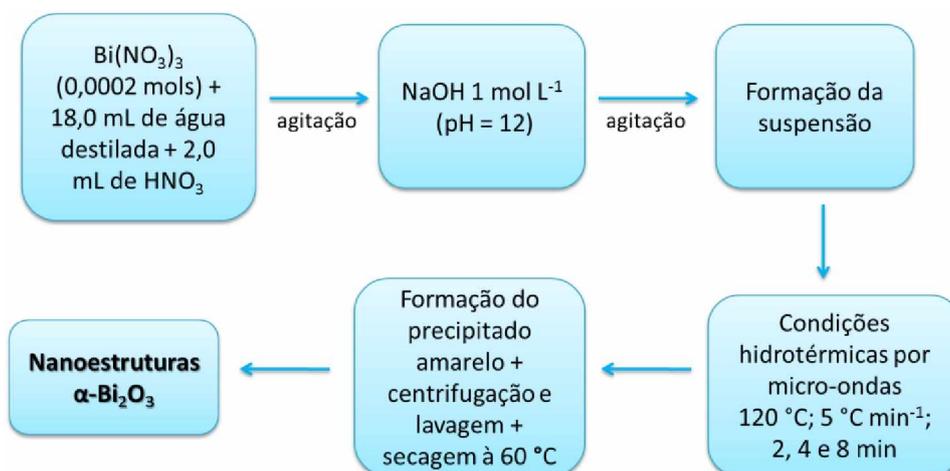
O óxido de grafeno foi fornecido pelo Prof. Dr. Edson Nossol do IQUFU, o mesmo foi obtido por meio de duas etapas; em uma primeira etapa o óxido de manganês ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) é usado como agente oxidante do grafite. Após a reação de oxidação foi adicionado água para diluição seguida pela adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Posteriormente o sólido formado foi filtrado, lavado e seco em estufa; o material seco é denominado óxido de grafite (Gr-O). Em uma segunda etapa o Gr-O foi disperso em água por meio de banho de ultrassom formando então dispersões de óxido de grafeno (GO). As quantidades de GO nas sínteses foram variadas em 4, 8 e 16 mg e do RGO foi de 8 mg, mantendo os parâmetros, tais como, tempo, temperatura e taxa de aquecimento para as amostras. Já para preparação das amostras puras  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  foi mantida a temperatura e taxa de aquecimento, variando-se o tempo de síntese. Os procedimentos da síntese foram realizados sob condições de alta pureza a fim de se evitar quaisquer contaminações externas.

As suspensões foram preparadas a partir de quatro rotas de síntese diferentes:

**Rota I** - Para preparação da amostras da fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , foram adicionados 0,2 mmols de nitrato de bismuto em 18,0 mL de água e 2,0 mL de ácido nítrico, sob agitação constante. Após a dissolução completa do sal, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L<sup>-1</sup> até atingir valor de pH igual a 12 e a solução foi agitada por mais 15 minutos. As soluções coloidais foram transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno e colocadas em um reator. Em seguida esse reator foi selado e aquecido à 120 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> variando-se o tempo de síntese entre 2, 4 e 8 minutos. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol e secos em uma estufa à 60 °C. A Figura 11 apresenta o fluxograma de síntese das amostras  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  preparadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

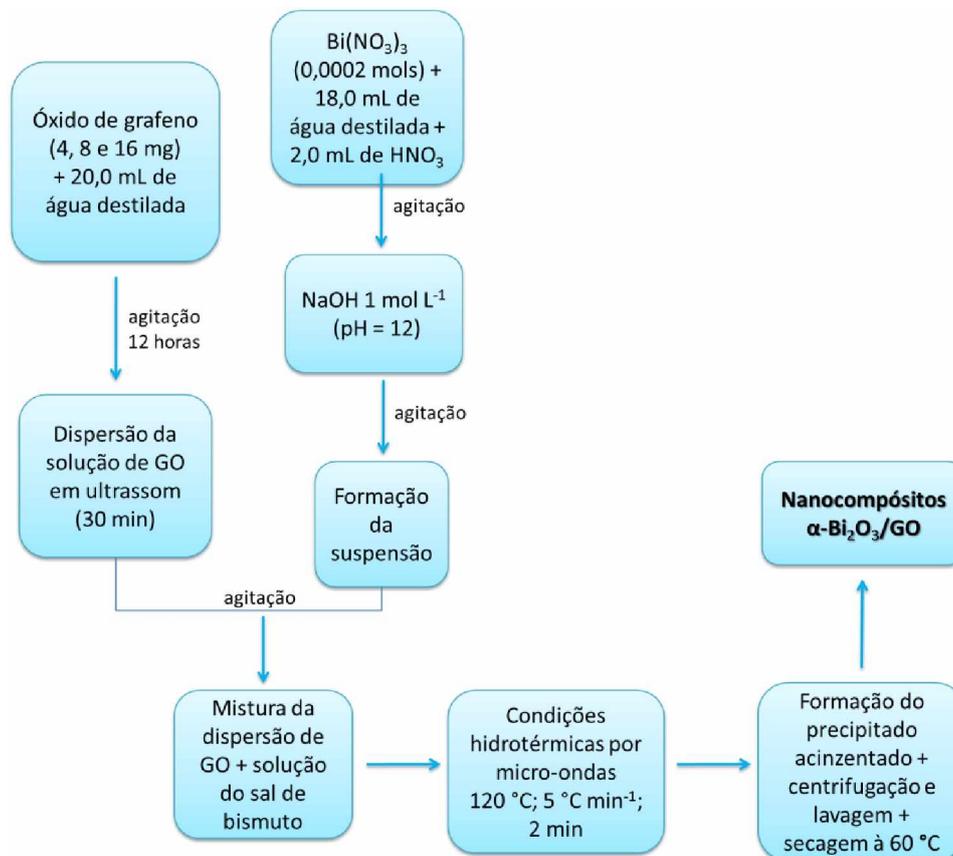
**Figura 11** – Fluxograma representativo da obtenção das nanoestruturas de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtidas via rota I de síntese.



**Fonte:** A autora.

**Rota II** - A síntese dos nanocompósitos  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  foram realizadas seguindo-se o procedimento descrito anteriormente para o preparo das amostras  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  por meio da rota I. Inicialmente foi preparada uma dispersão do óxido de grafeno (variando-se as quantidades de óxido entre 4, 8 e 16 mg) em 20,0 mL de água, que permaneceu sob agitação por 12 horas, posteriormente a solução foi colocada para dispersão em banho de ultrassom por 30 minutos e adicionada à solução do sal nitrato de bismuto previamente preparada e com pH já corrigido para 12, colocou-se a mistura sob agitação por mais 15 minutos. As soluções coloidais foram transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno, colocadas em um reator e mantidas sob as mesmas condições hidrotermais (aquecimento à 120 °C com taxa de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ ), no entanto manteve-se um único tempo de síntese de 2 minutos. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol e secos em uma estufa à 60 °C. A Figura 12 apresenta o fluxograma da síntese dos nanocompósitos  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

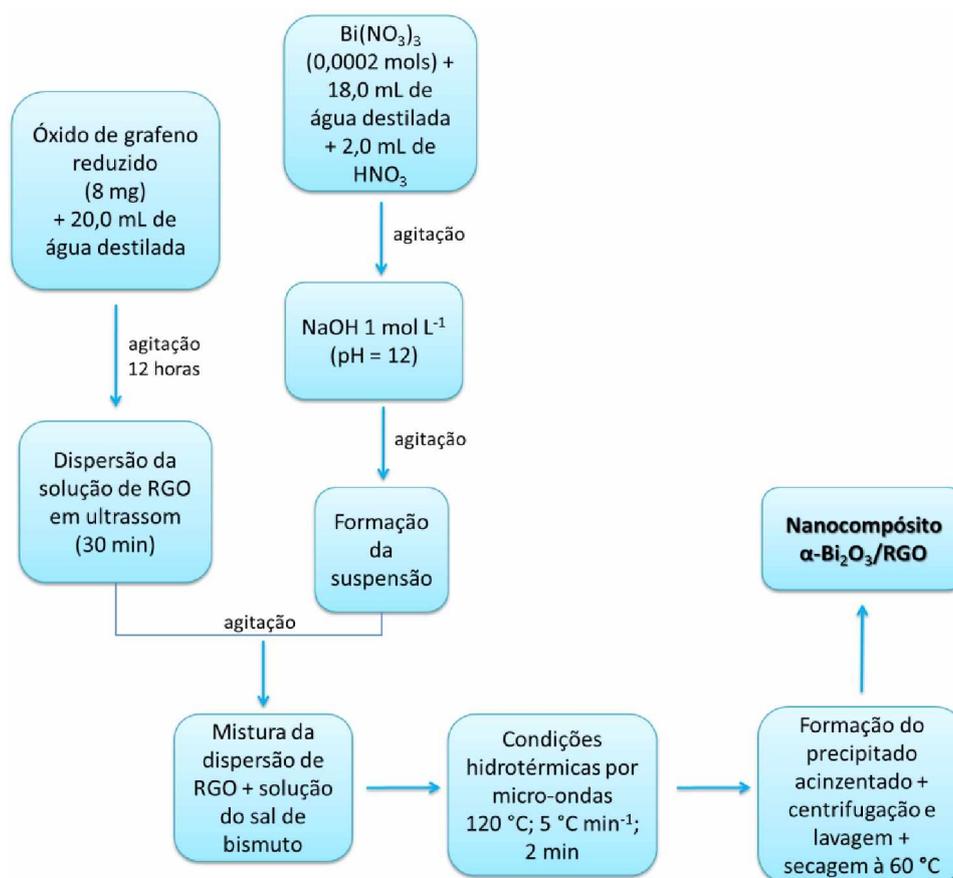
**Figura 12** – Fluxograma representativo da obtenção dos nanocompósitos  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  via rota II de síntese.



**Fonte:** A autora.

Para estudo das estruturas cristalinas obtidas foi preparada uma quarta amostra de nanocompósito, denominada  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RGO seguindo a rota II de síntese, entretanto foi utilizado como reagente 8 mg de óxido de grafeno reduzido. A Figura 13 apresenta o fluxograma da síntese do nanocompósitos  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RGO preparadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

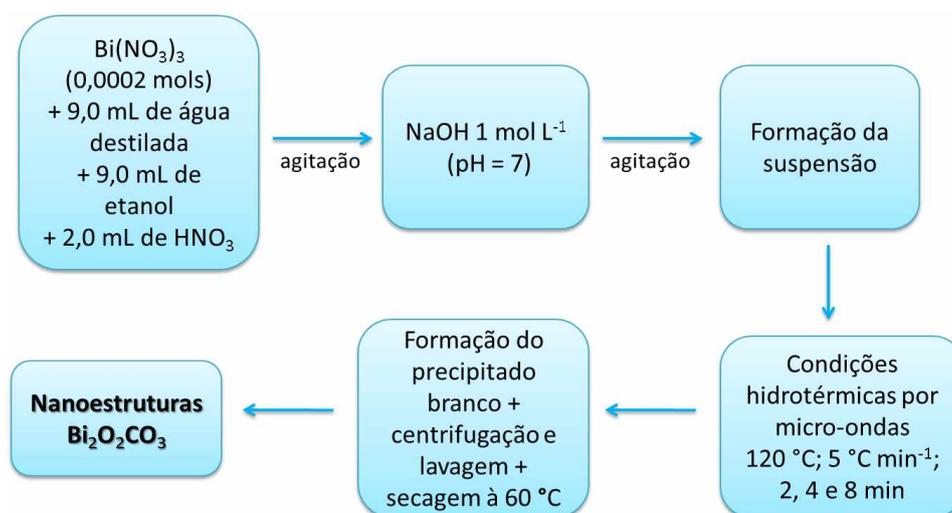
**Figura 13** – Fluxograma representativo da obtenção do nanocompósito  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RGO via rota II de síntese utilizando como reagente o óxido de grafeno reduzido.



Fonte: A autora.

**Rota III** - Para preparação das amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , foram adicionados 0,2 mmols de nitrato de bismuto em 9,0 mL de água, 9,0 mL de etanol e 2,0 mL de ácido nítrico, sob agitação constante. Após a dissolução completa do sal, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol  $\text{L}^{-1}$  até atingir valor de pH igual a 7 e a solução foi agitada por mais 5 minutos. As soluções coloidais foram transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno e colocadas em um reator. Em seguida esse reator foi selado e aquecido à 120 °C com taxa de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  variando-se o tempo de síntese entre 2, 4 e 8 minutos. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol e secos em uma estufa à 60 °C. A Figura 14 apresenta o fluxograma da síntese das amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  preparadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

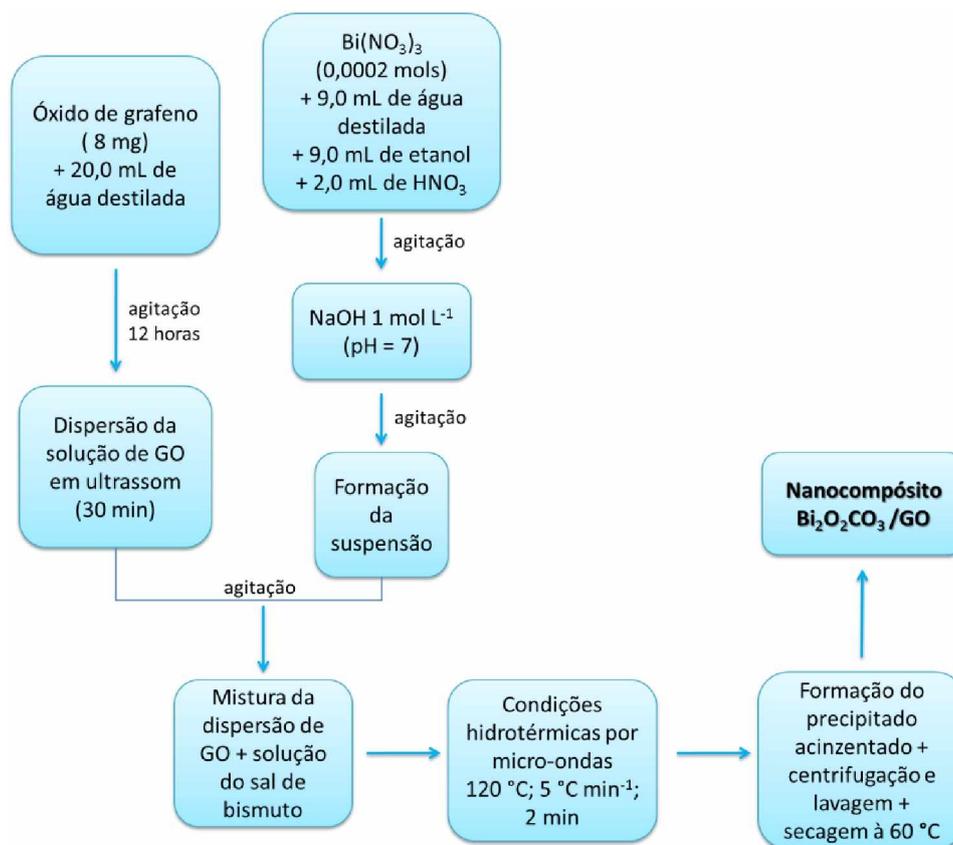
**Figura 14** – Fluxograma representativo da obtenção das nanoestruturas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  via rota III de síntese.



**Fonte:** A autora.

**Rota IV** - A síntese do nanocompósito  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  foi realizada seguindo-se o procedimento descrito anteriormente para preparo das amostras  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  por meio da rota III. Inicialmente foi adicionado 8 mg de óxido de grafeno em 20,0 mL de água, que permaneceu sob agitação por 12 horas, posteriormente a solução foi colocada para dispersão em banho de ultrassom por 30 minutos e adicionada à solução do sal nitrato de bismuto previamente preparada e com pH já corrigido para 7, colocou-se a mistura sob agitação por mais 15 minutos. As soluções coloidais foram transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno, colocadas em um reator e mantidas sob as mesmas condições hidrotérmicas (aquecimento à 120 °C com taxa de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ ), no entanto manteve-se um único tempo de síntese de 2 minutos. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol e secos em uma estufa à 60 °C. A Figura 15 apresenta o fluxograma da síntese dos nanocompósitos  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  preparados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

**Figura 15** – Fluxograma representativo da obtenção do nanocompósito  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  obtidos via rota IV de síntese.



**Fonte:** A autora.

### 3.3 Confeção dos eletrodos de pasta de carbono (EPC)

As pastas de carbono são preparadas a partir da mistura homogênea de grafite em pó e óleo mineral.

As amostras escolhidas para preparação dos eletrodos foram a amostra de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (obtida por meio da rota I no tempo de 2 min) e os nanocompósitos de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (obtidos por meio da rota II de síntese nas quantidades de 4 e 16 mg de GO).

A pasta foi preparada pela mistura de 10,7 mg de grafite em pó com 3,1 mg das amostras selecionadas para estudo dos comportamentos eletroquímicos. O grafite em pó e as amostras foram pesadas e misturadas com 5  $\mu\text{L}$  de óleo mineral (Nujol), sendo homogeneizadas por 15 min em vidro de relógio.

A montagem dos eletrodos foi feita pela inserção da pasta de carbono, até cerca de 1 mm de profundidade, na cavidade de uma ponteira de micropipeta com diâmetro interno de 1 mm. Com auxílio de uma borracha de silicone, foi utilizado um fio de cobre com ponta transversal reta e polida para estabelecer o contato elétrico com a pasta, sendo que a superfície da pasta foi polida sobre vidro de relógio. A foto do eletrodo confeccionado está apresentada na Figura 16.

**Figura 16** – Foto do eletrodo de pasta de carbono.



**Fonte:** A autora.

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) são facilmente preparados e com baixo custo, apresentando as seguintes vantagens: facilidade de renovação e modificação da superfície, baixo ruído, baixa corrente residual e ampla janela de potencial.

### 3.4 Técnicas de caracterização das amostras

#### 3.4.1 Difração de raios X (DRX)

Para investigar a estrutura, cristalinidade e influência do óxido de grafeno na formação das diferentes fases dos materiais de bismuto preparados, foram feitas medidas de difratometria de raios X realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com tensão 40 kV e 40 mA em um intervalo de 20 a 70° no modo  $2\theta$ , com passo de 0,02° e com acumulação de 1s / ponto.

Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons. Este método tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos sistemas analisados.

O termo refinamento pelo método refere-se ao processo de ajuste dos parâmetros utilizados na geração do padrão calculado para que seja o mais próximo do experimental, levando em consideração a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e as contribuições da radiação de fundo (background). Para que o refinamento seja considerado satisfatório, a linha que representa o difratograma calculado deve sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta.

A partir do difratograma obtido, estas estruturas são refinadas de modo que o difratograma calculado se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. Isto pode ser verificado por meio de índices de concordância  $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_{\text{WP}}$  e  $\chi^2$ .

- ✓  $R_{\text{Bragg}}$  – é descrito como uma função das intensidades integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, já que a intensidade integrada está relacionada com a estrutura.
- ✓  $R_{\text{WP}}$  – é descrito como uma função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais, e indica a qualidade do refinamento. Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo.

- ✓  $\chi^2$  – relaciona o valor estatístico que está sendo obtido para o refinamento ( $R_{WP}$ ) com o valor estatisticamente esperado para o refinamento ( $R_{exp}$ ).

As condições utilizadas para a obtenção dos difratogramas para o refinamento foram varredura em  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $100^\circ$  e passo angular de 0,02. Os refinamentos foram realizados com o programa GSAS (General Structure Analysis System).

### **3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)**

A caracterização morfológica e distribuição do tamanho das partículas foram determinadas diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

As morfologias das amostras de bismuto e dos compósitos foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com feixe de elétrons incidentes 6 kV. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

O tamanho médio das partículas foi obtido por meio das imagens de microscopia eletrônica utilizando o programa Image J.

### **3.4.3 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho (IV)**

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos no estado sólido utilizando um espectrofotômetro Bruker Equinócio-55, na região compreendida  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . As pastilhas foram preparadas com KBr, previamente triturado antes de ser utilizado.

### **3.4.4 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis)**

Para as análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis) foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu UVPC 2501, no modo reflectância difusa com um comprimento de onda na faixa de 200-800 nm. Utilizou-se sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) como material de referência.

### **3.5 Medidas Eletroquímicas**

As medidas de voltametria cíclica e os testes de carga e descarga galvanostática foram obtidas em um potenciostato AUTOLAB conectado a um computador controlado pelo programa NOVA 2.0. As medidas foram realizadas em uma célula de vidro com capacidade para 100 mL. O sistema foi constituído pelo eletrodo de pasta de carbono (trabalho), um eletrodo de fio de platina (auxiliar) e um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>).

#### **3.5.1 Voltametria Cíclica**

Os EPC preparados foram submetidos ao processo de voltametria cíclica no intervalo de potencial de -1,35 a 0,2 V em uma solução de 6 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de potássio (KOH).

#### **3.5.2 Carga e descarga galvanostática**

Os EPC preparados foram submetidos aos testes de carga e descarga galvanostática no intervalo de potencial de -1,3 a 0,2 V em uma solução de 6 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de potássio (KOH).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

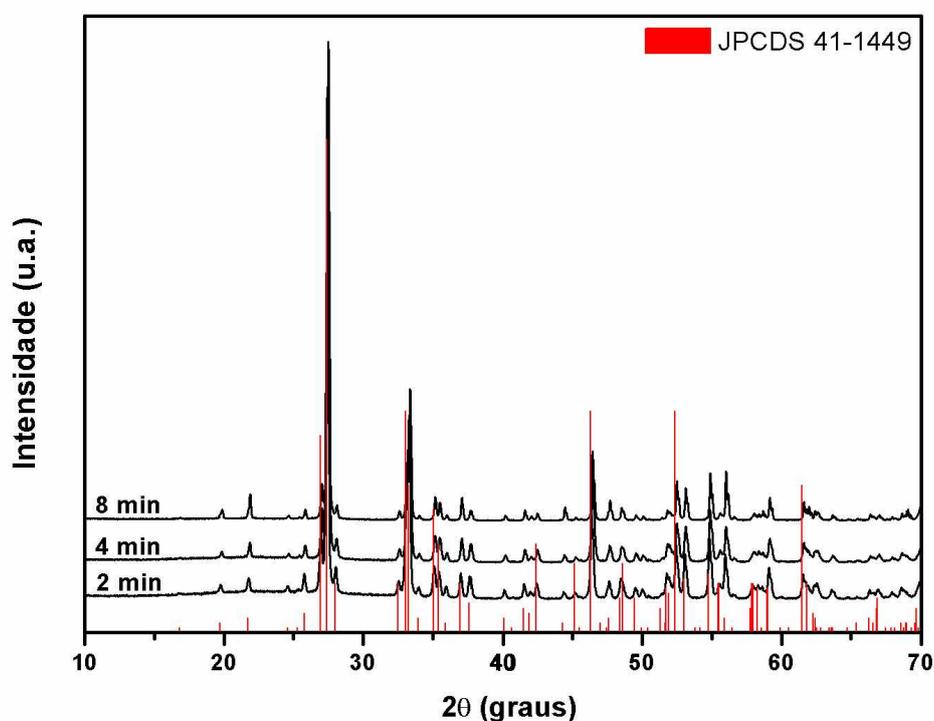
Os resultados obtidos no presente trabalho serão apresentados em duas partes. Na primeira parte serão descritos os resultados das amostras  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e dos compósitos  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  e  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$  obtidos por via rotas I e II de síntese. Na segunda parte serão apresentados os resultados e discussão das amostras  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e do compósito  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  obtidos via rotas III e IV de síntese.

### 4.1 PARTE I: Resultados obtidos a partir das rotas I e II de síntese.

#### 4.1.1 Difração de raios X e Refinamento Rietveld

A Figura 17 ilustra os difratogramas de raios X para amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizadas a partir da rota I variando os tempos de 2, 4 e 8 min usando tratamento hidrotérmico de micro-ondas.

**Figura 17** – Difratogramas de raios X das amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtidas via rota I de síntese.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Por análise dos difratogramas observa-se que todos os picos de difração foram indexados com uma ótima correlação com os planos cristalográficos correspondentes a estrutura monoclinica do óxido de bismuto com ficha cristalográfica JCPDS nº 41-1449 e grupo espacial P21/c. Observa-se uma alta cristalinidade das amostras evidenciada pelos picos estreitos e bem definidos, o que indica uma organização periódica das estruturas formadas, demonstrando que as amostras de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  obtidas por condições hidrotérmicas de micro-ondas apresentam ordem estrutural a longo alcance. Fases secundárias não foram observadas, indicando a formação de uma estrutura cristalina monofásica. Prekaski et al. (2010) observou em seu trabalho que a estrutura consiste de átomos de oxigênio paralelos aos eixos Y e Z, separados por camadas de bismuto, com uma coordenação de cinco átomos de oxigênio ao redor do átomo de Bi(I) e seis átomos de oxigênio em torno do átomo de Bi(II).

Pelos dados de largura à meia altura (FWHM - *full width at half-maximum*) (Tabela 2) a partir do pico mais intenso (120) em  $27^\circ$ , observa-se que todas as amostras apresentam um grau de cristalinidade semelhante indicando uma ótima ordem estrutural a longo alcance.

**Tabela 2** - Valores de largura à meia altura relativa ao pico (120) mais intenso no DRX das amostras obtidas via rotas I e II de síntese.

<b>Rota I de síntese</b>	
<b>Tempos de Síntese</b>	<b>FWHM</b>
2 min	0,15
4 min	0,14
8 min	0,14
<b>Rota II de síntese</b>	
<b>Quantidades de GO</b>	<b>FWHM</b>
4 mg	0,15
8 mg	0,14
16 mg	0,15
8mg (RGO)	0,14

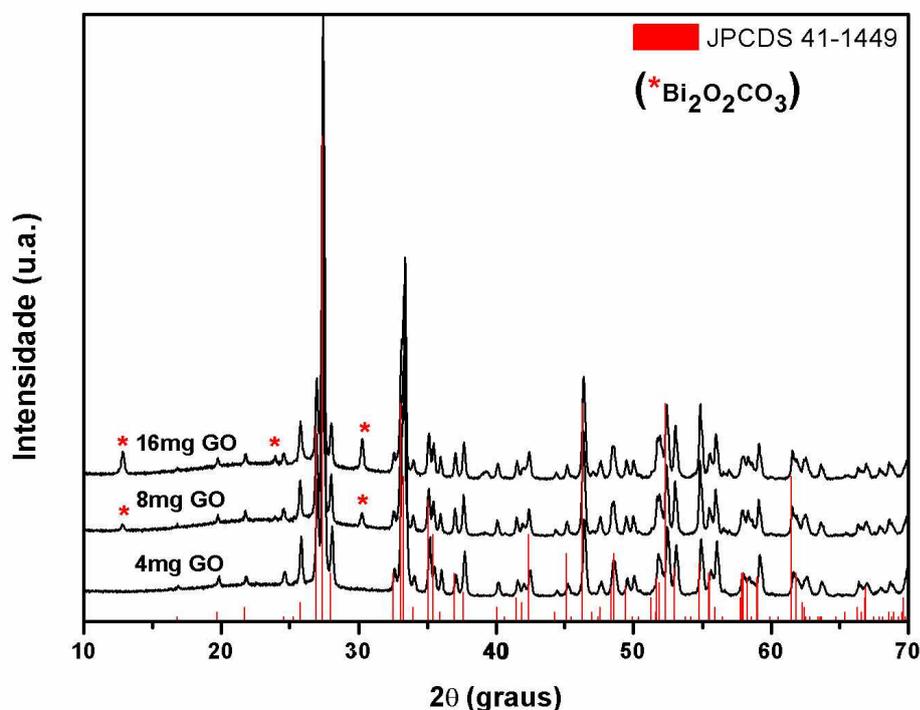
**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Os resultados de DRX, apresentados na Figura 18, para os nanocompósitos submetidos ao tratamento hidrotérmico em diferentes concentrações de GO nas mesmas

condições experimentais de temperatura e taxa de aquecimento e com tempo de reação de 2 minutos indicaram a formação da fase monoclinica do óxido de bismuto, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 41-1449. As amostras apresentaram picos intensos, bem definidos e estreitos indicando uma organização estrutural à longo alcance. Picos de difração característicos do GO não foram detectados, esses resultados seguem as observações de Xie et al. (2014) que relatam em seu trabalho a obtenção da fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sem a obtenção dos picos de difração do RGO devido a sua baixa detecção. Alteração na coloração das amostras obtidas de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (amarela) e  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (cinza), indicam a presença do óxido de grafeno reduzido na formação dos nanocompósitos.

O óxido de grafeno é termicamente instável e quando submetido ao aquecimento, mesmo abaixo da temperatura de 100 °C, já se inicia o processo de perda de massa devido à redução dos grupos funcionais presentes na estrutura do GO (STANKOVICH et al. 2007).

**Figura 18** – Difratomogramas de raios X das amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  obtidas via rota II de síntese.



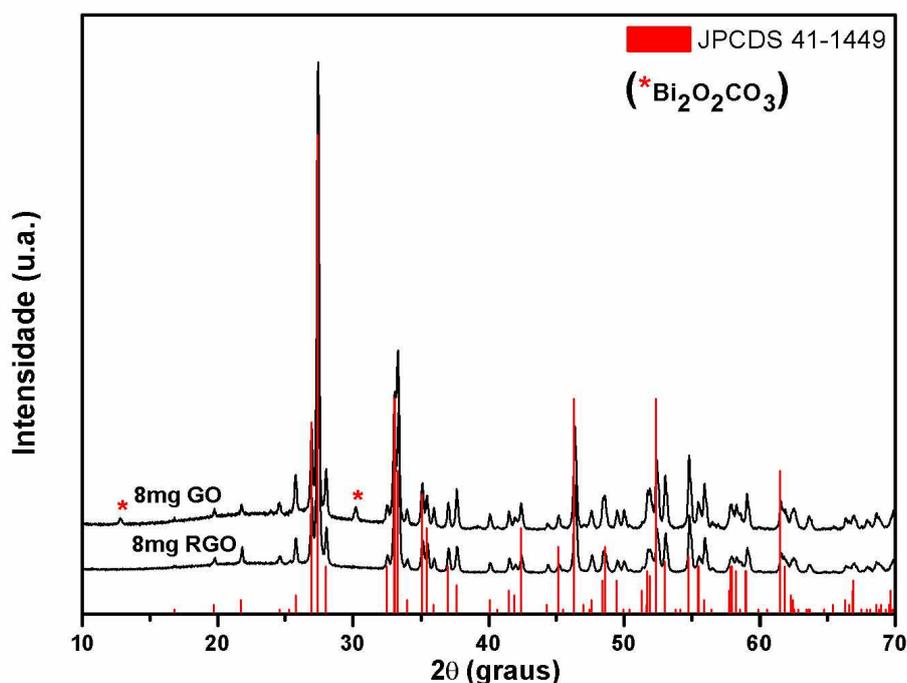
**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Para as amostras com quantidades de 8 e 16 mg de óxido de grafeno observou-se picos de difração correspondentes à fase  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  com ficha cristalográfica JCPDS nº 41-1488, indicando a formação de segunda fase. Este composto se cristaliza numa estrutura tetragonal com grupo espacial  $I4/mmm$ , sendo que seu pico de difração mais intenso está em  $2\theta = 30,2^\circ$  (plano hkl (013)). A referida fase é constituída por estrutura em camadas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  e grupos planares  $(\text{CO}_3)$  (ZHANG et al., 2014).

Para estudo das estruturas cristalinas dos nanocompósitos com formação de duas fases foi preparado um compósito utilizando como reagente de síntese o óxido de grafeno reduzido de acordo com fluxograma apresentado na Figura 13.

Na Figura 19 são apresentados os difratogramas de raios X para a amostra de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$  obtida sob as mesmas condições hidrotérmicas apresentadas na rota II de síntese e do nanocompósito preparado com 8 mg de GO. Observa-se que houve a formação de uma única fase correspondente a ficha JCPDS 41-1449 e o pico de difração mais intenso em  $2\theta = 30,2^\circ$ , que pode ser observado para amostra preparada com 8 mg de GO correspondente a segunda fase não esta presente, indicando formação da fase única de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  para nanocompósito sintetizado com óxido de grafeno reduzido.

**Figura 19** – Difratogramas de raios X da amostra de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$  obtida via rota II de síntese, utilizando como reagente o óxido de grafeno reduzido.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

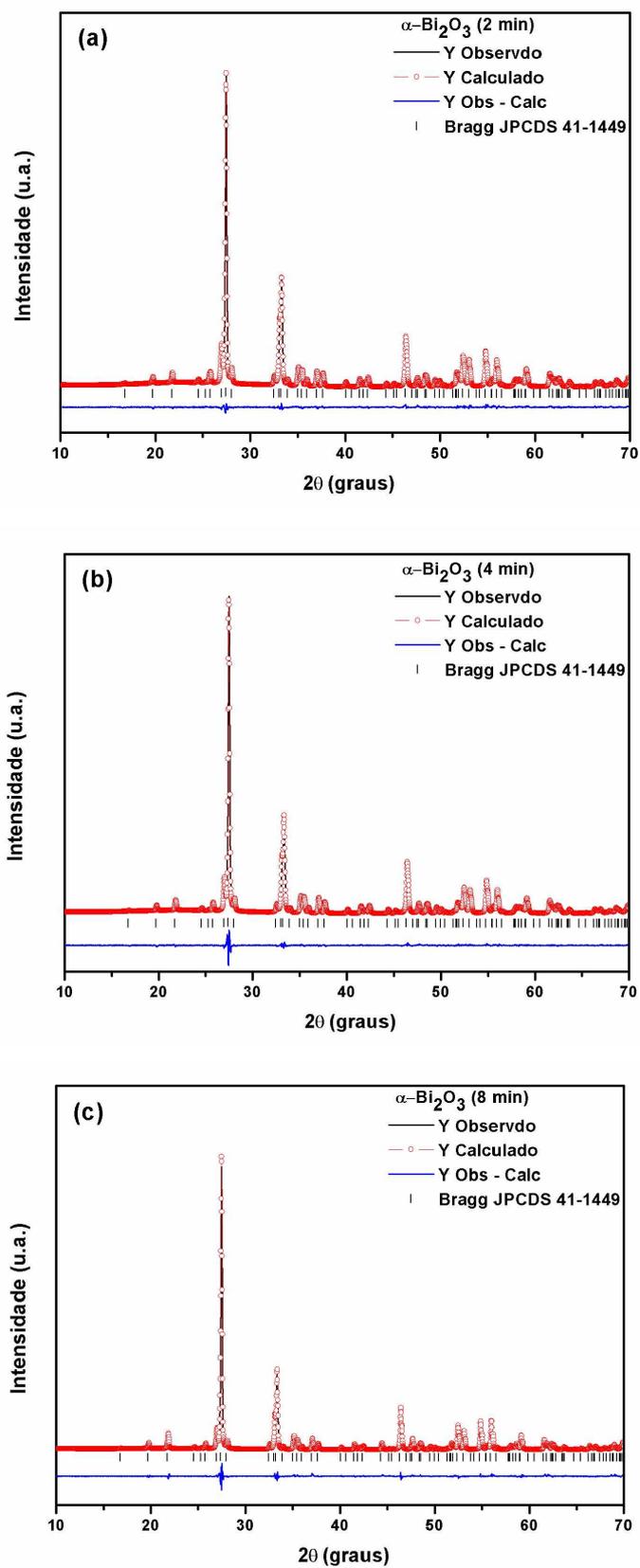
No presente trabalho atribui-se a formação da segunda fase  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , devido à presença dos grupos funcionais hidroxilas e epóxidos situados nos planos e aos grupos carbonilas e carboxilas situados nas extremidades das folhas de grafeno, visto que o óxido de grafeno é termicamente instável e devido à pirólise dos grupos funcionais lábeis contendo oxigênio, obtêm-se CO e  $\text{CO}_2$  (STANKOVICH et al., 2006; STANKOVICH et al., 2007). Portanto propõe-se que a presença do grafeno leva ao desenvolvimento de novas orientações cristalinas para os nanocompósitos sintetizados com 8 e 16 mg de GO. Os picos de difração referentes à formação da segunda fase são mais intensos para o nanocompósito sintetizado com 16 mg de GO quando comparado ao nanocompósito preparado com 8 mg, e além disso ocorre a formação de um terceiro pico em  $2\theta = 23,9^\circ$  o que indica a influência da quantidade de GO na formação da fase do oxi-carbonato de bismuto.

Na Figura 20, são apresentados os gráficos obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  por meio do programa *General Structure Analysis System* (GSAS) com a interface gráfica EXPGUI (LARSON et al., 2004). No método Rietveld a estrutura cristalina é refinada de forma que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se assemelhe ao máximo ao difratograma observado experimentalmente, representando, dessa forma, a melhor resolução para o refinamento e conseqüentemente a estrutura real. A partir dos resultados de refinamento são observados o perfil de difração calculado, o perfil obtido experimentalmente, a curva residual que é a diferença entre o perfil calculado e o perfil de difração observado e também as posições de Bragg. Por meio dos difratogramas obtidos provenientes do refinamento, os ajustes das curvas correspondem qualitativamente de maneira muito consistente com os dados os experimentais (BUHA et al., 2007).

Os gráficos de refinamento de Rietveld mostram uma boa correlação entre os padrões de difração observados e calculados, assim como, entre as intensidades e as posições de cada um dos picos de Bragg.

Os coeficientes de confiabilidade ( $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{bragg}}$  e  $\chi^2$ ) são apresentados na Tabela 3 onde os valores encontrados caracterizam uma boa correlação entre os difratogramas observados e os calculados para as amostras de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  obtidas via rota I de síntese. O refinamento foi realizado segundo a estrutura monoclinica do óxido de bismuto (JCPDS 41-1449) pertencente ao grupo espacial P21/c ( $a = 5,849$ ,  $b = 8,169$  e  $c = 7,512$ ).

**Figura 20** – Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para as amostras de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  obtidas via rota I de síntese nos tempos de (a) 2 min, (b) 4 min e (c) 8 min.



Fonte: Dados da Pesquisa.

**Tabela 3** – Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para as amostras  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>p</sub> (%)	R <sub>Bragg</sub> (%)	$\chi^2$
<b>2 min</b>	5,94	4,46	2,41	1,79
<b>4 min</b>	6,45	4,85	2,04	2,14
<b>8 min</b>	8,90	6,82	5,11	4,06

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros de cela unitária obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas via rota I de síntese.

**Tabela 4** - Valores dos parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld para as amostras  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Parâmetros de rede (Å) a	Parâmetros de rede (Å) b	Parâmetros de rede (Å) c	Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )
<b>2 min</b>	5,8529(2)	8,1756(3)	7,5197(4)	331,25(4)
<b>4 min</b>	5,8479(1)	8,1680(2)	7,5127(3)	330,42(2)
<b>8 min</b>	5,8509(1)	8,1708(1)	7,5184(3)	330,86(2)

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

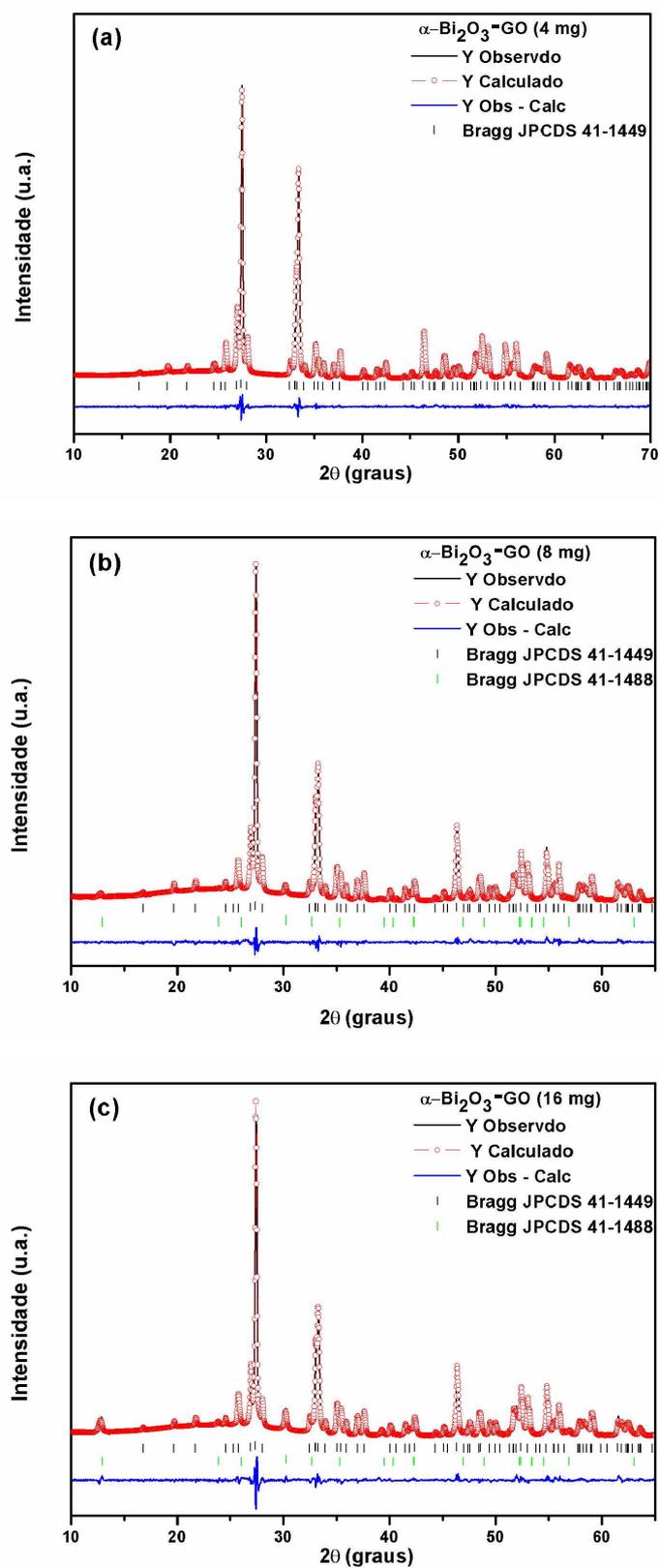
Conforme foi observado pelos resultados de raios X e também confirmado pelo refinamento de Rietveld foi possível obter uma estrutura cristalina da fase alfa do óxido de bismuto, cujos valores dos parâmetros cristalográficos encontrados e apresentados na Tabela 4 estão em concordância com os dados da literatura (PEREIRA et al., 2013).

Foi possível obter por meio do refinamento os valores dos coeficientes de confiabilidade  $\chi^2$  inferiores aos valores encontrados por Prekaski et al. (2010), isso indica um bom refinamento para amostras  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas via rota I de síntese.

Os valores apresentados na Tabelas 4 indicam maiores valores de parâmetros de rede e conseqüentemente maior volume de célula unitária para amostras obtidas nos tempos de 2 e 8 min. Para  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada no tempo de 4 min ocorre diminuição nos valores dos parâmetros de rede e no volume da célula unitária.

A Figura 21 ilustra os gráficos obtidos a partir do método de refinamento Rietveld para os nanocompósitos  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO.

**Figura 21** – Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para as amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  obtidas via rota II de síntese nas quantidades de (a) 4 mg, (b) 8 mg e (c) 16 mg de GO.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Os coeficientes de confiabilidade do refinamento são exibidos na Tabela 5.

**Tabela 5** – Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para as amostras  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ .

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$	$R_{\text{wp}}$ (%)	$R_{\text{p}}$ (%)	$R_{\text{Bragg}}$ (%)	$\chi^2$
4 mg	5,95	4,55	2,10	1,65
8 mg	6,59	5,05	3,39	2,10
16 mg	7,91	6,11	2,85	3,06

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

As Tabelas 6 e 7 mostram, os valores calculados dos parâmetros de cela unitária obtidos pelo refinamento de Rietveld para os nanocompósitos de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  preparados via rota II de síntese.

**Tabela 6** - Valores dos parâmetros de rede da fase monoclinica ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) obtidos pelo método de Rietveld para as amostras  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ .

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$	Parâmetros de rede (Å) a	Parâmetros de rede (Å) b	Parâmetros de rede (Å) c	Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	Fração da fase (%)
4 mg	5,8487(3)	8,1703(4)	7,5170(5)	330,64(5)	100,0
8 mg	5,8505(3)	8,1726(4)	7,5162(4)	330,83(5)	93,9
16 mg	5,8482(2)	8,1679(3)	7,5130(4)	330,36(4)	92,9

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

**Tabela 7** - Valores dos parâmetros de rede da fase tetragonal ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) obtidos pelo método de Rietveld para as amostras  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ .

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$	Parâmetros de rede (Å) a = b	Parâmetros de rede (Å) c	Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	Fração da fase (%)
4 mg	-	-	-	0,0
8 mg	3,8846(2)	13,8841(112)	209,52(39)	6,1
16 mg	3,8601(4)	13,7450(18)	204,81(5)	7,1

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Os refinamentos da Figura 21 foram realizados segundo a estrutura monoclinica do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (JCPDS 41-1449) pertencente ao grupo espacial P21/c e para as amostras em que houve aparecimento de picos de segunda fase ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GO}$ , com 8 e 16 mg de GO) foi considerada também a ficha da estrutura tetragonal do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (JCPDS n° 41-1488) com grupo espacial I4/mmm.

Conforme observado anteriormente pelos resultados de raios X (Figura 18), para amostra com 4 mg de GO houve formação somente da fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , no entanto em quantidades maiores de GO (8 e 16 mg) houve formação da estrutura tetragonal da fase  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . O refinamento Rietveld realizado para essas amostras permitiram estimar os valores de cada fase formada, sendo que a porcentagem para a fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se apresentou em torno de 93,9 % e 92,9 % e para a fase  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  a porcentagem se apresentou em torno de 6,1 % e 7,1 % para os nanocompósitos com 8 e 16 mg de GO respectivamente.

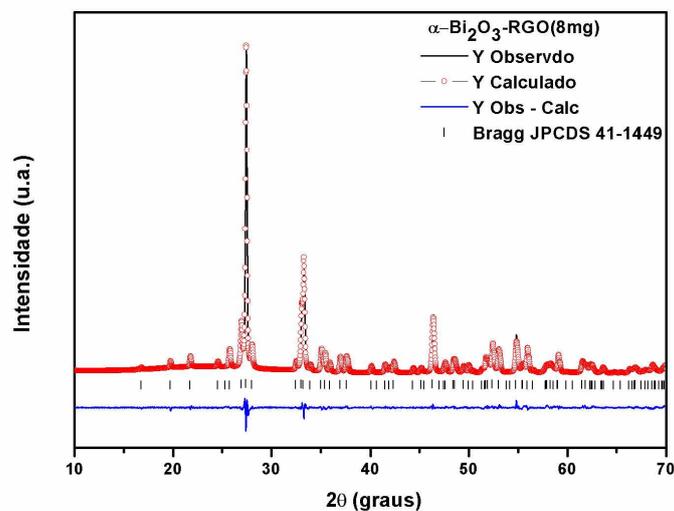
Assim, analisando as amostras, em relação à quantidade de óxido de grafeno, nota-se que uma maior quantidade de GO na rede provoca um aumento da fração da fase tetragonal em detrimento da fase monoclinica.

De acordo com os resultados apresentados, a mistura de fases é decorrente da quantidade de GO utilizada na preparação dos nanocompósitos, sugerindo que isso ocorre devido à presença dos grupos funcionais na estrutura das folhas de grafeno, e, além disso, conforme observado por Stankovich et al. (2007), durante o processo de esfoliação térmica, a presença dos grupos funcionais podem também ser fonte de carbono ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ) para formação da segunda fase de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

Analisando as Tabelas 6 e 7 observa-se um aumento nos parâmetros de rede e volume da célula unitária para fase monoclinica referente ao grupo espacial P21/c ( $a = 5,849$ ,  $b = 8,169$  e  $c = 7,512$ ) para os nanocompósitos preparados com 4 e 8 mg de GO. Ocorre uma diminuição nos valores dos parâmetros de rede e conseqüentemente no volume da célula unitária para amostra preparada com 16 mg de GO. Para fase tetragonal pertencente ao grupo espacial I4/mmm ( $a = b = 3,865$  e  $c = 13,675$ ) ocorre aumento nos valores dos parâmetros de rede e no volume de célula unitária para todos nanocompósitos.

O gráfico de refinamento obtido para o nanocompósito  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{/RGO}$  é apresentado na Figura 22.

**Figura 22** – Resultado obtido por Refinamento Rietveld para a amostra de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /RGO obtida via rota II utilizando como reagente o óxido de grafeno reduzido.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Os coeficientes de confiabilidade do refinamento,  $R_{wp}$ ,  $R_{bragg}$  e  $\chi^2$  e os valores calculados dos parâmetros de cela unitária obtidos pelo refinamento Rietveld para o nanocompósito de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /RGO preparado via rota II de síntese são exibidos na Tabela 8 e 9, respectivamente.

**Tabela 8** – Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para a amostra  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /RGO.

$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /RGO	$R_{wp}$ (%)	$R_p$ (%)	$R_{Bragg}$ (%)	$\chi^2$
8 mg (RGO)	8,67	6,23	2,09	3,84

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

**Tabela 9** - Valores dos parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld para a amostra  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /RGO.

$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /RGO	Parâmetros de rede (Å) a	Parâmetros de rede (Å) b	Parâmetros de rede (Å) c	Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )
8 mg (RGO)	5,8477(1)	8,1683(1)	7,5165(3)	330,48(1)

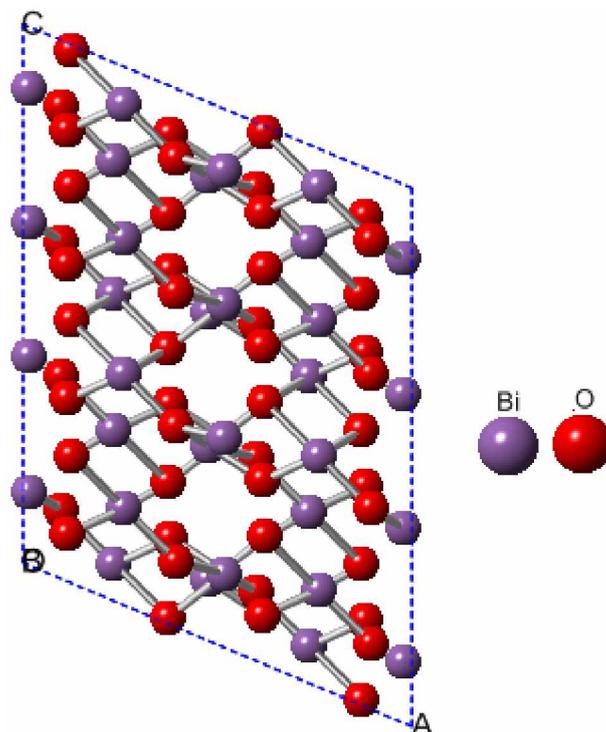
**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Os refinamentos foram realizados segundo a estrutura monoclinica do óxido de bismuto (JCPDS nº 41-1449). Conforme foi observado pelos resultados de raios X e também confirmado pelo refinamento de Rietveld foi possível obter uma única fase estrutura cristalina  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na síntese do nanocompósito com óxido de grafeno reduzido, cujos valores dos parâmetros cristalográficos encontrados e apresentados nas Tabelas 8 e 9 estão em concordância com os dados da literatura.

Observa-se na Tabela 9 uma diminuição nos valores dos parâmetros de rede a e b e conseqüentemente no volume da célula unitária para fase monoclinica referente ao grupo espacial P21/c quando comparado as valores teóricos ( $a = 5,849$ ,  $b = 8,169$  e  $c = 7,512$ ).

A partir dos dados do refinamento Rietveld foi gerada a estrutura monoclinica do óxido de bismuto, utilizando o programa Crystal Maker (Versão 2.2.4.445) para Windows, que está representada na Figura 23.

**Figura 23** – Representação da estrutura monoclinica obtida do Refinamento Rietveld para a amostra de óxido de bismuto obtida via rota I de síntese no tempo de 2 min.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Como mostrado na Figura 23, a estrutura do  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  possui dois tipos de sítios para os átomos de Bi, o qual está rodeado por átomos de O. Os átomos de Bi

experimentam dois ambientes, no primeiro ele está coordenado com cinco átomos de O e no segundo em uma coordenação com seis átomos de O (PEREIRA et al., 2013).

#### **4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)**

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) referente aos materiais de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos após o tratamento hidrotérmico de micro-ondas estão apresentadas na Figura 24.

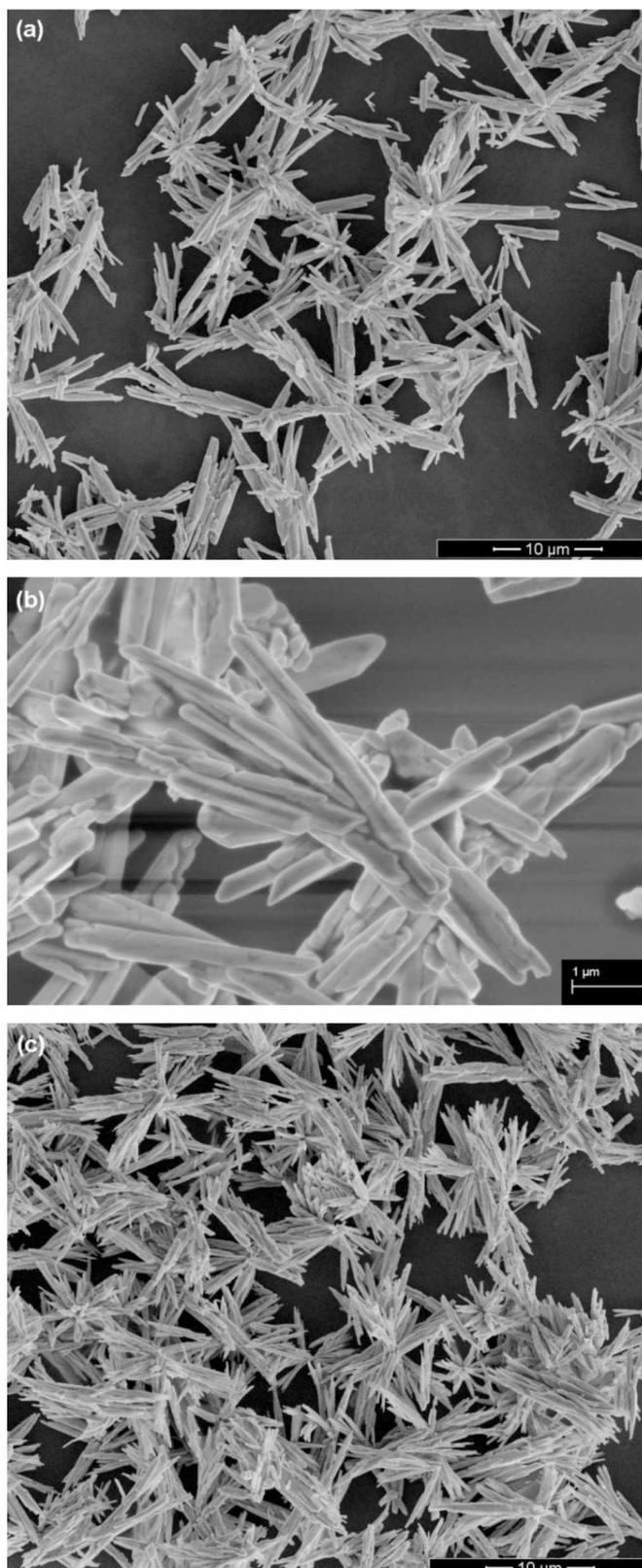
As imagens de microscopia revelaram que as amostras de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são constituídas por estruturas em forma de bastões unidas em suas bases, com diâmetro de 160-180 nm e comprimento em torno de 3-4  $\mu$ m.

Esses resultados seguem as observações de Swati et al. (2015), que em seu trabalho relatam a obtenção de nanobastões de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diâmetro de 100-120 nm e comprimento de 7-8  $\mu$ m. Os autores observam que alguns nanobastões são unidos por meio de suas bases o que pode ter elevado o crescimento e densidade das partículas formadas. Outro aspecto que demonstra uma razão para crescimento dos nanobastões é a presença de alguns bastões pequenos ligados aos bastões maiores.

O crescimento dos nanobastões ocorre por meio da acumulação das partículas por meio de suas bases, o que pode ser verificado pelo tamanho médio das nanopartículas obtidas e pela presença de alguns bastões menores nas imagens obtidas (SWATI et al. 2015).

As imagens revelaram que os nanobastões formados possuem superfícies lisas. Yi et al. (2014) propõem que a estrutura monoclinica do óxido de bismuto possui uma superfície polar, de modo que ocorra um alongamento da estrutura cristalina, em forma de agulhas ao longo da direção de crescimento. O efeito de blindagem dos grupos hidroxilas nas faces planares do óxido são enfraquecidas em reações hidrotérmicas, o que provoca um alongamento das formas cristalinas (forma de bastões), conforme observado no presente trabalho.

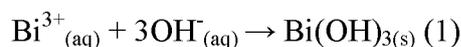
**Figura 24** – Imagens de MEV-FEG das amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtidas via rota I de síntese nos tempos de (a) 2 min, (b) 4 min e (c) 8 min.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

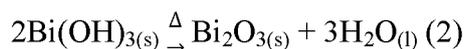
O método hidrotérmico de micro-ondas proporciona uma rota sintética que utiliza baixas temperaturas e curtos tempos de reação, além da possibilidade de aquecer diretamente a solução, o que minimiza consideravelmente o efeito dos gradientes térmicos e promove um aquecimento mais uniforme da solução (MARINHO et al., 2012). O rápido aquecimento sob condições controladas de temperatura e pressão permite alta mobilidade dos íons dissolvidos e acelera as partículas a altas velocidades, levando à formação de um material com distribuição homogênea em um curto tempo de síntese (MOURA, 2010).

Durante o processo de síntese hidrotérmico de micro-ondas ocorre à formação do hidróxido de bismuto a partir dos íons  $\text{Bi}^{3+}$  e das hidroxilas provenientes da base adicionada à solução. A nucleação do  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  a partir dos íons  $\text{Bi}^{3+}$  é favorecida pela presença do hidróxido de sódio, de acordo com a equação 1.



A adição do  $\text{HNO}_3$  durante processo de síntese é importante para evitar a hidrólise e precipitação dos íons  $\text{Bi}^{3+}$  quando sal desse íon é adicionado na água (IYYAPUSHPAM et al., 2013).

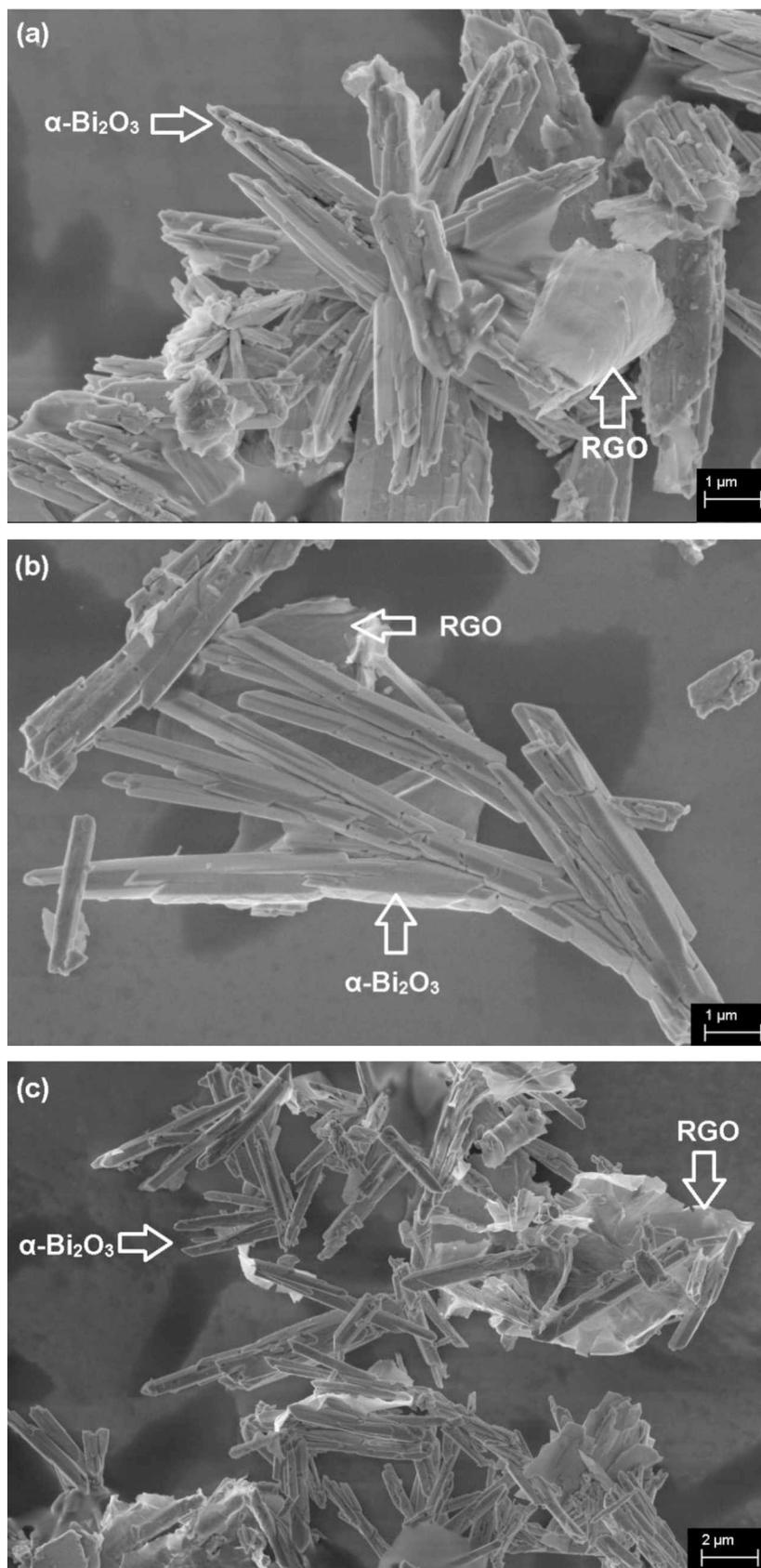
O aquecimento por micro-ondas converte o  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (SAMBANDAM et al., 2009). Assim a irradiação de micro-ondas tem um papel crítico na formação das amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , visto que os campos magnéticos das micro-ondas podem aumentar consideravelmente a cinética de reação/difusão e aumentar a taxa de crescimento dos cristais.



Sob diferentes condições de crescimento proporcionadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, diversas morfologias podem ser formadas, e conseqüentemente uma variação no tamanho médio das partículas (MOURA et al., 2010; LIMA et al., 2008).

As imagens dos nanocompósitos sintetizados estão ilustradas na Figura 25.

**Figura 25** – Imagens de MEV-FEG para as amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /GO obtidas via rota II de síntese nas quantidades de (a) 4 mg, (b) 8 mg e (c) 16 mg de GO.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Analisando a Figura 25, observa-se morfologias semelhantes às apresentadas na Figura 24 para as amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , com forma de bastões com diâmetro em torno de 150-160 nm e comprimento de 3-3,5  $\mu\text{m}$ .

Observa-se que os nanobastões de óxido de bismuto encontram-se distribuídos sobre a superfície ou em torno das folhas de óxido de grafeno reduzido (SHIYI et al., 2014).

Xinjuan et al.(2013) relatam a formação de nanocompósitos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ , com morfologias semelhantes as apresentadas no presente trabalho, no qual as folhas de GO são decoradas densamente por nanobastões de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

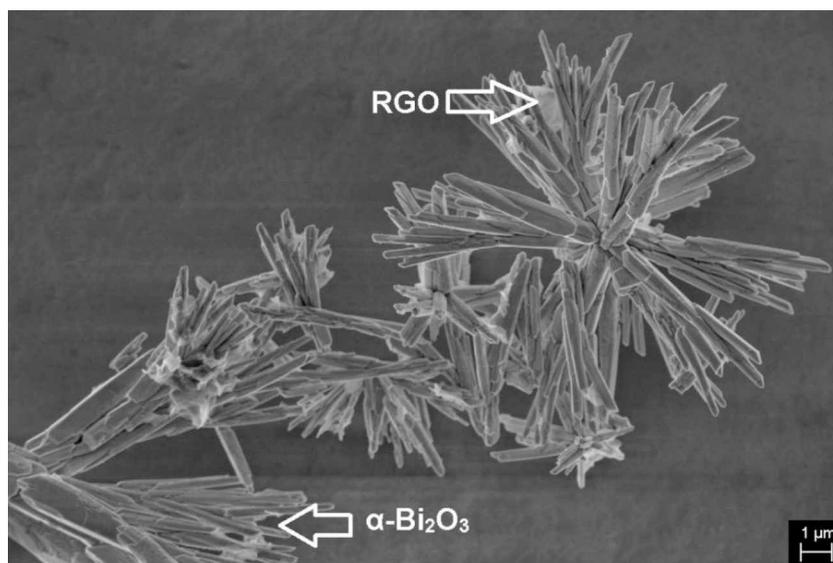
Durante o processo de síntese, as folhas de óxido de grafeno são incorporadas aos íons  $\text{Bi}^{3+}$  por interações eletrostáticas, seguindo de um tratamento hidrotérmico de micro-ondas ocorre à redução do GO para forma reduzida RGO (ZHIAN et al., 2013).

A formação da fase do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  com aumento da quantidade de GO (8 e 16 mg) não levou a mudanças significativas nas morfologias de nanobastões obtidas para os compósitos.

A micrografia do compósito preparado utilizando como reagente de síntese o óxido de grafeno reduzido é apresentada na Figura 26. Observa-se que a imagem de microscopia eletrônica apresenta morfologia semelhante às amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em forma de bastões com diâmetro em torno de 130 nm e comprimento 3  $\mu\text{m}$ , no entanto há a presença das folhas de RGO entre os bastões.

Comparando-se as imagens dos nanocompósitos obtidos utilizando GO (Figura 25) com a imagem apresentada na Figura 26, verifica-se que o compósito sintetizado a partir do óxido de grafeno reduzido apresentou uma maior regularidade e homogeneidade da morfologia, sendo que esses bastões se unem para formar estruturas com morfologia semelhante a ouriços.

**Figura 26** – Imagem de MEV-FEG para a amostra de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /RGO obtidas via rota II de síntese, utilizando o óxido de grafeno reduzido



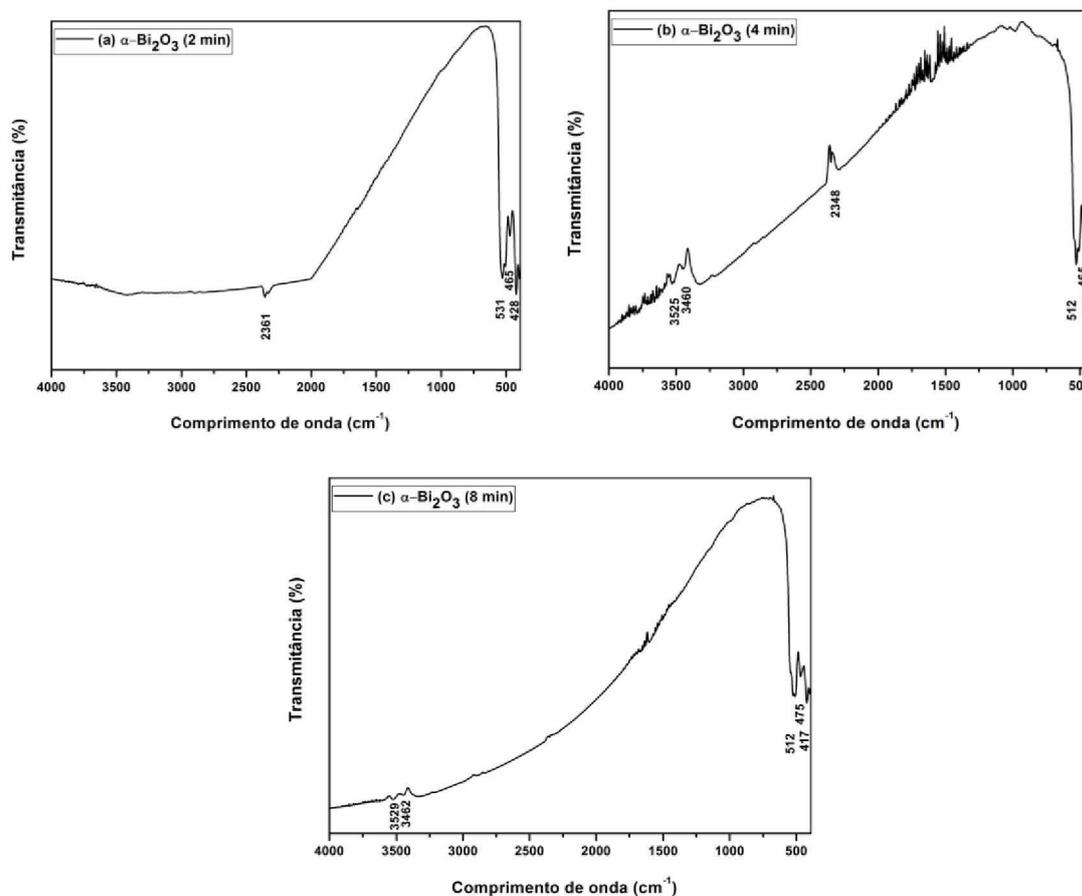
**Fonte:** Dados da Pesquisa.

#### 4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho referente às amostras preparadas por meio das rotas I e II de síntese estão ilustrados nas Figuras 27 e 28.

Os espectros no infravermelho das amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtidas em diferentes tempos de síntese (Figura 27) mostraram bandas de absorção na região de 417 a 531  $\text{cm}^{-1}$  referentes às unidades de Bi-O com diferentes comprimentos de ligação e são vibrações características da fase monoclinica do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (KARTHIKEYAN et al., 2014; SHUXING et al., 2013). As bandas fracas que aparecem na região de 3460 a 3529  $\text{cm}^{-1}$  para amostras obtidas nos tempos de 4 e 8 min podem ser atribuídas ao estiramento dos modos O-H de água absorvida na superfície ligada ao hidrogênio e grupos hidroxilas (YUANYUAN et al., 2012; ZHIHUI et al., 2011). As bandas em 2348 e 2361  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (4 min) e  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (2 min), respectivamente, correspondem ao estiramento assimétrico C=O provenientes do  $\text{CO}_2$  presente no ar (FAISAL et al., 2014).

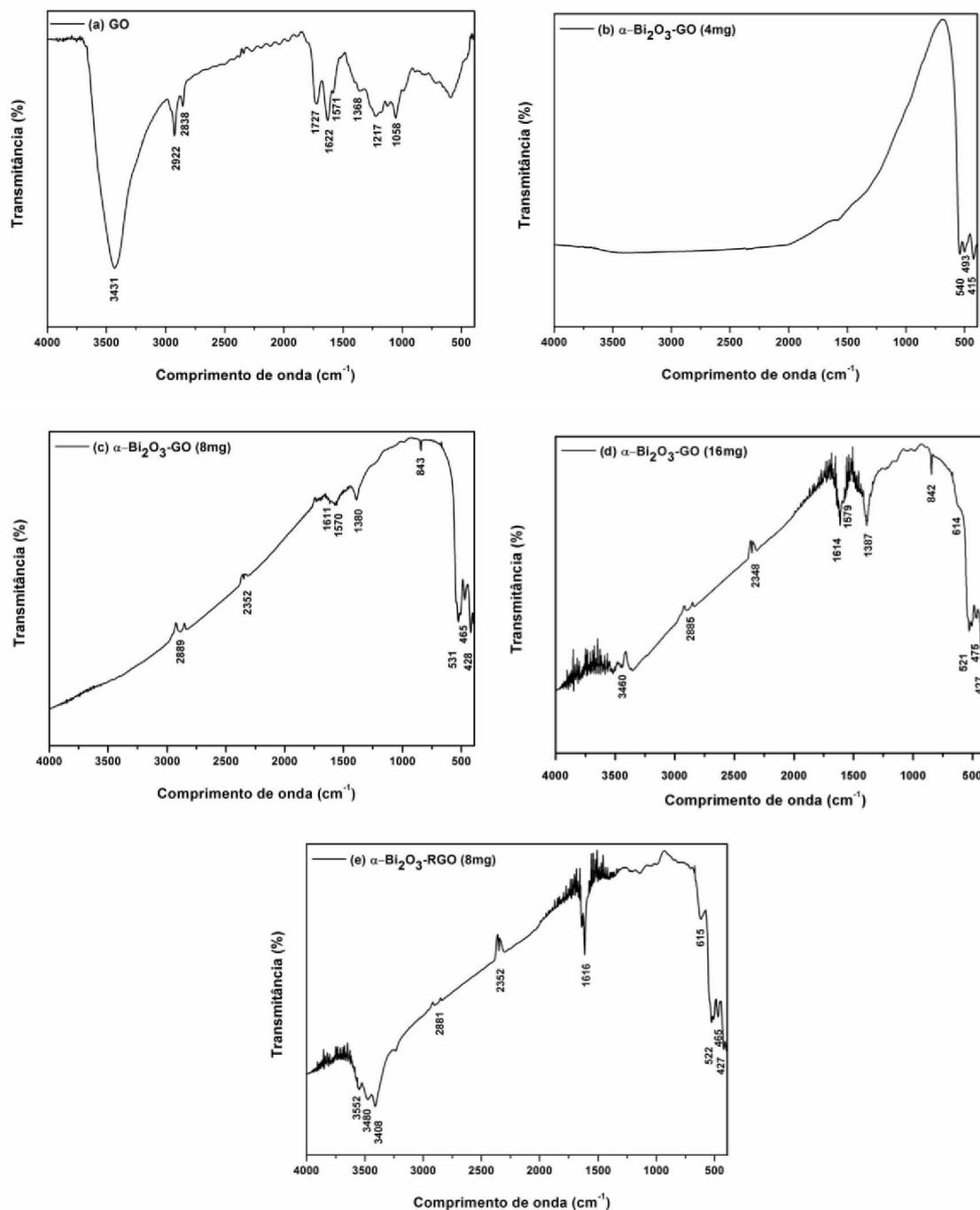
**Figura 27** – Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  obtidas via rota I de síntese.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Os espectros no infravermelho do GO ilustrados na Figura 28(a) revelaram bandas do oxigênio contendo os grupos funcionais em 1058, 1217, 1368, 1622 e 1727  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações dos estiramentos C-O, estiramentos do pico C-OH, deformações do pico C-O-H, C=C de aromáticos e estiramentos C=O dos grupos COOH, respectivamente. As vibrações de estiramentos dos grupos hidroxilas do GO são observadas em torno de 3431  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas relacionadas a carbonos alifáticos também foram identificadas em 2838 e 2922  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1571  $\text{cm}^{-1}$  indica o estiramento C-C da estrutura do óxido de grafeno. As bandas relacionadas com os grupos funcionais do GO tornam-se muito fracas nos espectros dos nanocompósitos, revelando que os grupos funcionais são removidos durante o processo de redução térmica, e assim, o óxido de grafeno reduzido é obtido (HUAN-WEN et al., 2010; ZHIAN et al., 2013).

**Figura 28** – Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  e  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$  obtidas via rota II de síntese.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

O nanocompósito de  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (4 mg) apresentou bandas de absorção na região de 415, 493 e 515  $\text{cm}^{-1}$  referentes as unidades de Bi-O e bandas relacionadas aos grupos funcionais do GO não foram observadas, sugerindo a completa redução do GO durante

o aquecimento por micro-ondas (KARTHIKEYAN et al., 2014; SHUXING et al., 2013).

Os espectros dos nanocompósitos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (8 mg),  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (16 mg) e  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$  (8 mg) (Figuras 28 (c), (d) e (e)) revelaram bandas na região de 427 a 615  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às unidade de Bi-O com diferentes comprimentos de ligação (KARTHIKEYAN et al., 2014; SHUXING et al., 2013). As bandas na região de 3460 a 3552  $\text{cm}^{-1}$ , observadas para as amostras  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (16 mg) e  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$  (8 mg), correspondem aos modos de vibração da ligação -OH de água absorvida na amostra (MARINHO et al., 2015). As vibrações de estiramentos dos grupos hidroxilas do GO podem ser observadas para amostra  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$  (8 mg) na região de 3408  $\text{cm}^{-1}$ . Os nanocompósitos  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (8 mg) e  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (16 mg) apresentaram bandas em 1570 e 1579  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, correspondentes ao estiramento C-C da estrutura do óxido de grafeno. Os modos vibracionais C=C de aromáticos foram caracterizados nas regiões de 1611, 1614 e 1616  $\text{cm}^{-1}$ . Mudanças nas posições e intensidades das bandas do óxido de bismuto são devido às interações que podem ocorrer na presença de GO e RGO. Foram identificadas as bandas relacionadas a carbonos alifáticos na região de 2881 a 2889  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 2348 e 2352  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento assimétrico C=O provenientes do  $\text{CO}_2$  presente no ar (FAISAL et al., 2014).

Para os nanocompósitos que apresentaram formação de segunda fase, (preparados com 8 e 16 mg de GO) conforme observado pelos resultados de DRX (Figura 18), foi possível caracterizar os modos  $\nu_2$  e  $\nu_3$  do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  com bandas de absorção em 843 e 1380 e, 842 e 1387  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (ZHANG et al., 2015). Observa-se também um aumento na intensidade dessas bandas para o nanocompósito  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (16 mg) devido a maior quantidade de GO adicionada durante o processo de síntese, formando a fase  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  em maior porcentagem, de acordo com os resultados de refinamento Rietveld (Tabelas 6 e 7).

#### 4.1.4 Espectroscopia na região do Ultra Violeta-visível (UV-vis)

Os espectros no UV-visível das amostras de óxido de bismuto e dos nanocompósitos de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  são apresentados na Figura 29.

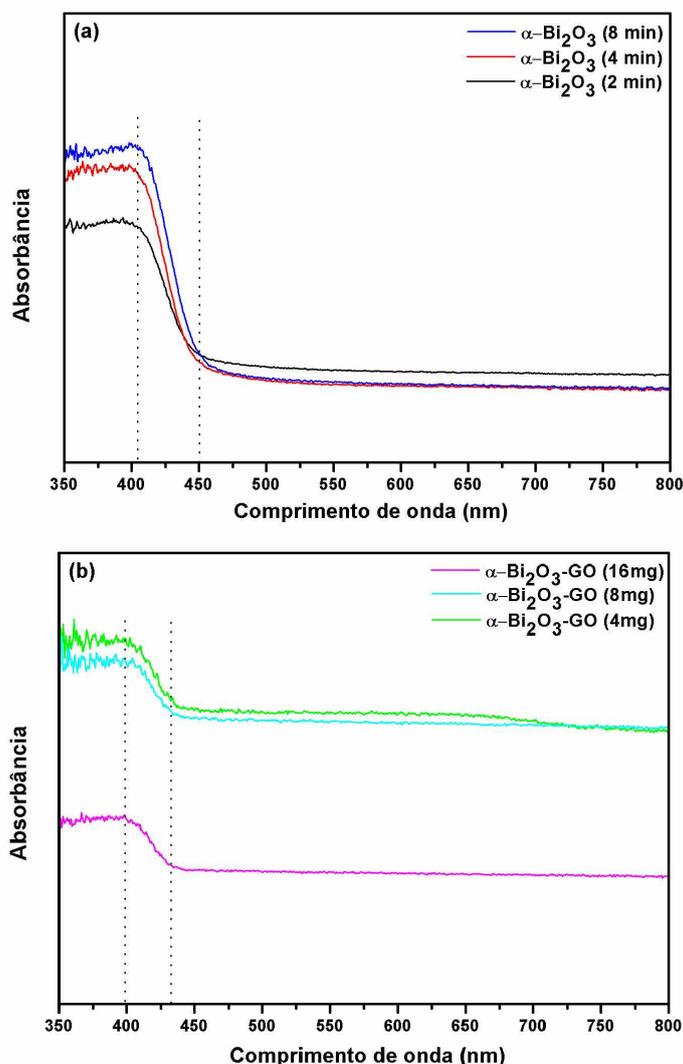
Como pode ser observado na Figura 29(a) os nanobastões apresentaram uma absorção na região do visível entre 400 a 450 nm, causado pela transição de elétrons da

banda de valência do oxigênio para a banda de condução do bismuto (SHUXING et al., 2013).

A curva de absorção acentuada do espectros indicam que a absorção de luz visível não é devida à transição entre os níveis de impureza, mas sim pela transição do *band gap* (YUNHUI et al., 2014).

Como observado o  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tem uma absorção mais larga e mais intensa na região visível do que os nanocompósitos de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ . O início de absorção é de cerca de 404 nm para partículas  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  enquanto nanocompósitos  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  exibem um deslocamento para o azul. A atribuição de tal deslocamento pode ser devido à mudanças na morfologia e no tamanho das partículas (SAMBANDAM et al., 2009).

**Figura 29** – Espectros UV-vis das amostras de (a)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtidas via rota I de síntese e (b)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  obtidas via rota II de síntese.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Os cálculos dos valores de *band gap* dos materiais obtidos foram estimados pela extrapolação da parte linear da curva utilizando o método proposto por Kubelka-Munk (KUBELKA et al., 1931), em que as medidas de espectroscopia no UV-vis no modo de reflectância foram convertidos para  $(F(R)hv)_2$ , obtendo-se um gráfico de  $(F(R)hv)^2$  em função de energia (eV). A equação de Kubelka-Munk em qualquer comprimento de onda é dada pela equação 3:

$$F(R_\infty) = (1-R_\infty)^2/2R_\infty = K/S \quad (3)$$

O gap óptico ( $E_{\text{gap}}$ ) e o coeficiente de absorção de um óxido semiconductor ( $\alpha$ ) estão relacionados por meio da equação 4:

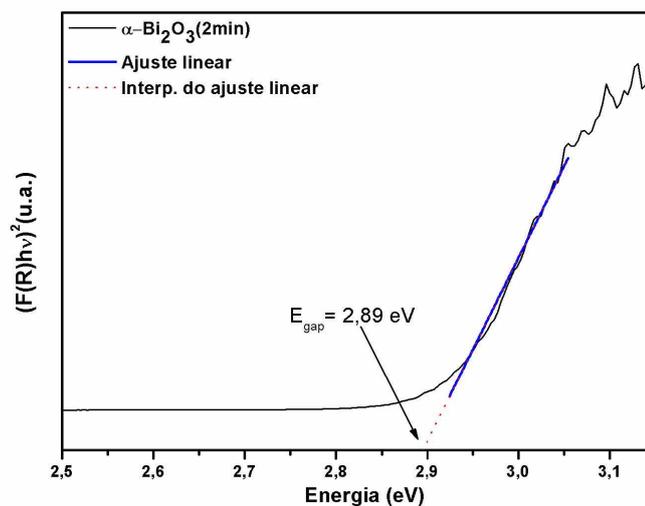
$$\alpha hv = C_1(R_\infty(hv - E_{\text{gap}}))^n \quad (4)$$

Onde,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear,  $hv$  é a energia dos fótons,  $C_1$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_{\text{gap}}$  é o gap óptico e  $n$  é uma constante associada a diferentes tipos de transição eletrônica ( $n = 1/2$  para transições permitidas e diretas,  $n = 2$  para transições indiretas permitidas,  $n = 3/2$  para transições diretas proibidas e  $n = 3$  para transições indiretas e proibidas).

A Figura 30 apresenta a curva de  $(F(R)hv)^2$  em função da energia (eV) para a amostra de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado no tempo de 2 minutos, com o intuito de mostrar como foram obtidos os valores de *band gap* para todas as amostras obtidas.

Os valores de energia de *band gap* das amostras obtidas via rota I e II de síntese são ilustrados na Tabela 10, esses valores são próximos e estão em concordância aos valores encontrados na literatura para o óxido de grafeno em torno de 2,84 eV (SHUXING et al., 2013).

**Figura 30** – Espectro de  $(F(R)hv)^2$  em função da energia (eV) para a amostra de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado no tempo de 2 minutos.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

**Tabela 10:** Variação do *band gap* das amostras obtidas via rotas I e II de síntese.

$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Rota I de síntese)	
Tempos de síntese	<i>Band Gap</i> (eV)
2 min	2,90
4 min	2,89
8 min	2,88
$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (Rota II de síntese)	
Quantidades de GO	<i>Band Gap</i> (eV)
4 mg	2,82
8 mg	2,85
16 mg	2,81

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

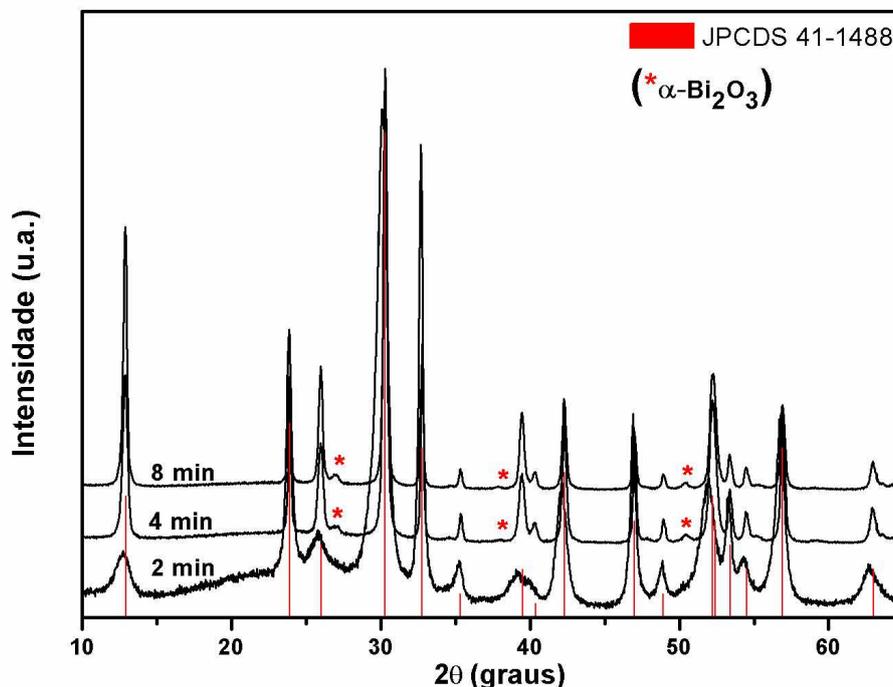
## 4.2 PARTE II: Resultados obtidos a partir das rotas III e IV de síntese.

### 4.2.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

Os difratogramas de raios X para as amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  obtidas a partir da rota III de síntese nos tempos de 2, 4 e 8 min por condições hidrotérmicas de micro-ondas são ilustrados na Figura 31.

Analisando os difratogramas (Figura 31) observa-se que houve a formação de uma única fase tetragonal do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 41-1488 para a amostra obtida após 2 minutos de síntese no reator. Os difratogramas das amostras preparadas em maior tempo de síntese (4 e 8 min) apresentaram picos em  $2\theta = 27,37^\circ$ ,  $2\theta = 37,59^\circ$  e  $2\theta = 50,39^\circ$ , que correspondem aos planos (120), (112) e (202), respectivamente, da fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 41-1449.

**Figura 31** – Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  obtidas via rota III de síntese.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Conforme observado na Figura 31 a variação no tempo de reação levou à formação de fases secundárias, e com o aumento do tempo (4 e 8 min) os picos são mais definidos e estreitos, indicando uma alta cristalinidade das amostras. Com o tempo de reação de 2 min, os picos são alargados, mostrando que o tempo não foi suficiente para a formação de partículas cristalinas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

Changlin et al. (2016) relataram a obtenção de um composto com as fases  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , e estrutura cristalina semelhante aos materiais preparados no presente trabalho nos tempos de 4 e de 8 min de síntese. Os autores observaram que o  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  é um composto instável termicamente, ocorrendo a decomposição do oxicarbonato de bismuto para formação da estrutura  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Pelos dados de largura à meia altura (FWHM - *full width at half-maximum*) (Tabela 11) do pico mais intenso (013), observa-se que amostra preparada após 4 e 8 min de aquecimento apresenta um maior grau de cristalinidade em relação à amostra obtida em curto tempo de reação (2 min).

**Tabela 11** - Valores de largura à meia altura relativa ao pico (013) mais intenso no DRX das amostras obtidas via rotas III e IV de síntese.

<b>Rota III de síntese</b>	
<b>Tempos de Síntese</b>	<b>FWHM</b>
2 min	0,69
4 min	0,27
8 min	0,22
<b>Rota IV de síntese</b>	
<b>Quantidade de GO</b>	<b>FWHM</b>
8 mg	0,47

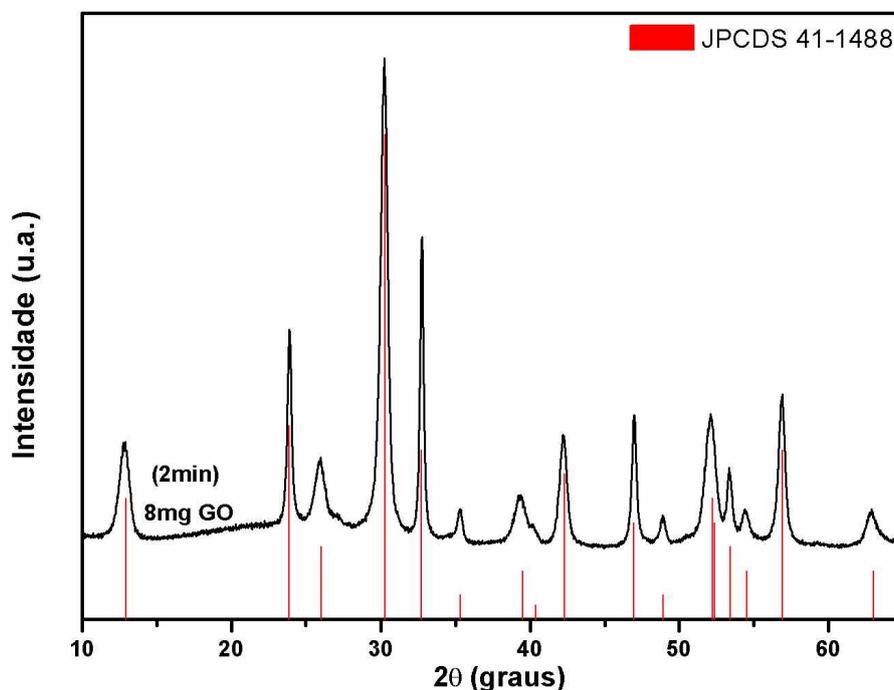
**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Na Figura 32 estão ilustrados os resultados de DRX, para o nanocompósito preparado com 8 mg de GO submetido ao tratamento hidrotérmico via rota IV de síntese. O difratograma obtido indicou a formação da fase tetragonal do oxi-carbonato de bismuto, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 41-1488. A amostra apresentou picos intensos, bem definidos e estreitos indicando uma organização estrutural à longo alcance. Picos de difração característicos do RGO não foram

detectados, devido ao seu baixo limite de detecção. Fases secundárias não foram observadas, indicando uma estrutura cristalina monofásica.

Pelos valores de largura à meia altura (FWHM - *full width at half-maximum*) calculados e apresentados na Tabela 11, observa-se que o nanocompósito apresenta um maior grau de cristalinidade em relação à amostra obtida no tempo de 2 min nas mesmas condições de síntese, indicando que a presença do GO induz a uma melhor organização da estrutura a longo alcance, aumentando assim a cristalinidade da amostra, o que é evidenciado pelo menor valor de largura à meia altura apresentado.

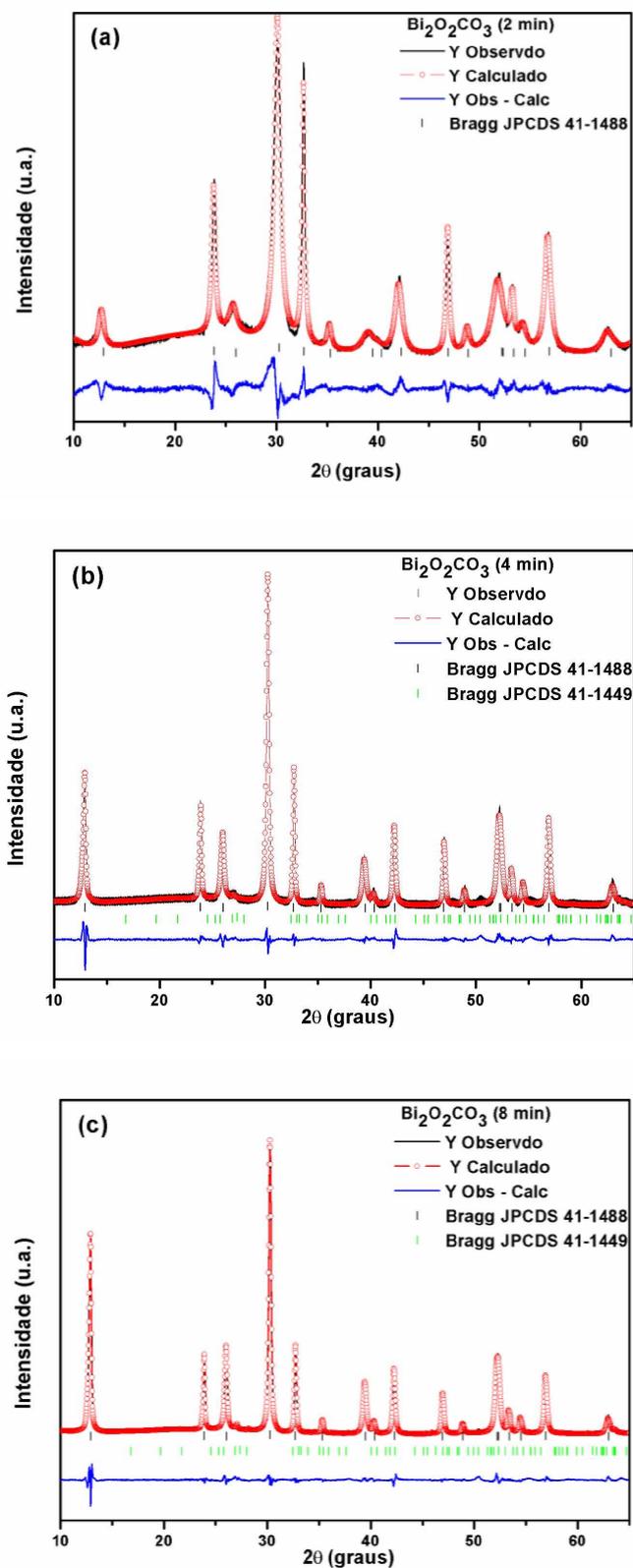
**Figura 32** – Difratoograma de raios X da amostra de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  obtidas via rota IV de síntese.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Nas Figuras 33 e 34 são apresentados os gráficos obtidos por refinamento Rietveld para a amostra  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e para o nanocompósito  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$ , respectivamente.

**Figura 33** – Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para as amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  preparadas via rota III de síntese nos tempos de (a) 2 min, (b) 4 min e (c) 8 min.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Os coeficientes de confiabilidade dos refinamentos,  $R_{wp}$ ,  $R_{bragg}$  e  $\chi^2$ , das amostras  $Bi_2O_2CO_3$  são exibidos na Tabela 12.

**Tabela 12** – Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para as amostras  $Bi_2O_2CO_3$ .

$Bi_2O_2CO_3$	$R_{wp}(\%)$	$R_p(\%)$	$R_{Bragg}(\%)$	$\chi^2$
<b>2 min</b>	9,46	7,36	2,03	4,95
<b>4 min</b>	9,27	6,68	2,73	4,89
<b>8 min</b>	8,73	6,19	3,08	4,19

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

As Tabelas 13 e 14 mostram, os valores calculados dos parâmetros de cela unitária obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras  $Bi_2O_2CO_3$  preparadas via rota III de síntese.

**Tabela 13** - Valores dos parâmetros de rede da fase tetragonal ( $Bi_2O_2CO_3$ ) obtidos pelo método de Rietveld para as amostras  $Bi_2O_2CO_3$ .

$Bi_2O_2CO_3$	Parâmetros de rede (Å) a = b	Parâmetros de rede (Å) c	Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	Fração da fase (%)
<b>2 min</b>	3,8730(1)	13,8367(17)	207,56(3)	100,0
<b>4 min</b>	3,8692(1)	13,7136(5)	205,25(1)	99,5
<b>8 min</b>	3,8690(1)	13,7005(4)	204,99(1)	98,7

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

**Tabela 14** - Valores dos parâmetros de rede da fase monoclinica ( $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) obtidos pelo método de Rietveld para as amostras  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Parâmetros de rede (Å) a	Parâmetros de rede (Å) b	Parâmetros de rede (Å) c	Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	Fração da fase (%)
<b>2 min</b>	-	-	-	-	0,0
<b>4 min</b>	5,9473(20)	8,2440(18)	7,4812(24)	335,74(11)	0,5
<b>8 min</b>	5,9381(40)	8,2270(59)	7,4675(49)	333,84(60)	1,3

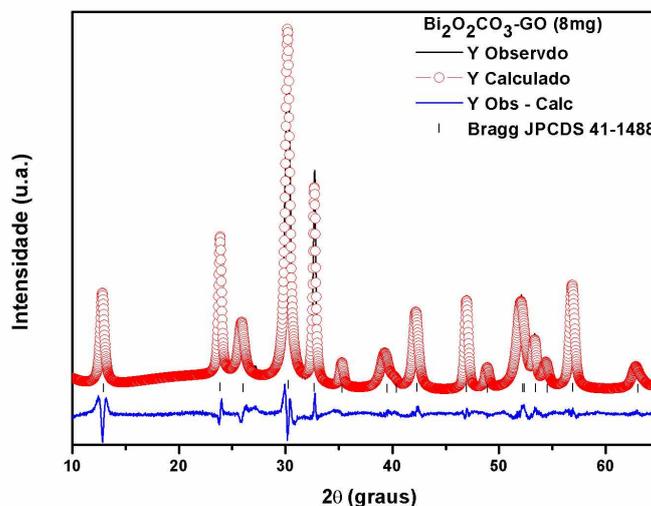
**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Como demonstrado pelos difratogramas, para amostra sintetizada no tempo de 2 min houve formação de uma única fase  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , no entanto o aumento no tempo de síntese (4 e 8 min) leva a formação de uma segunda fase pertencente a estrutura monoclinica da fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . O refinamento Rietveld realizado para essas amostras permitiu estimar os valores de cada fase formada, sendo que a porcentagem para a fase  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  se apresentou em torno de 99,5% e 98,7% e para a fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a porcentagem se apresentou em torno de 0,5% e 1,3% para as amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico de micro-ondas nos tempos de 4 e 8 min, respectivamente.

Observa-se que o tempo é um fator importante na obtenção das fases e o aumento do tempo de síntese provoca um aumento da fração da fase monoclinica em detrimento da fase tetragonal.

Os valores apresentados nas Tabelas 13 e 14 indicam um aumento nos parâmetros de rede e volume da cela unitária para fase tetragonal pertencente ao grupo espacial  $I4/mmm$  ( $a = b = 3,865$  e  $c = 13,675$ ) e para fase monoclinica referente ao grupo espacial  $P21/c$  ( $a = 5,849$ ,  $b = 8,169$  e  $c = 7,512$ ) ocorre menores valores para parâmetro  $c$  e um aumento nos valores de  $a$  e  $b$  e do volume de célula unitária.

**Figura 34** – Resultado obtido por Refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  preparada via rota IV de síntese na quantidade de 8 mg GO.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Os coeficientes de confiabilidade do refinamento,  $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{bragg}}$  e  $\chi^2$  e os valores calculados dos parâmetros de célula unitária obtidos pelo refinamento de Rietveld para o nanocompósito de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  obtidas via rota IV de síntese são exibidos na Tabela 15 e 16, respectivamente.

**Tabela 15** – Valores dos coeficientes de confiabilidade obtidos para a amostra  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$ .

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$	$R_{\text{wp}}$ (%)	$R_{\text{p}}$ (%)	$R_{\text{Bragg}}$ (%)	$\chi^2$
8 mg (GO)	9,42	7,16	2,57	4,93

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

**Tabela 16** - Valores dos parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld para a amostra  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$ .

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$	Parâmetros de rede (Å) a = b	Parâmetros de rede (Å) c	Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )
8 mg (GO)	3,8691(6)	13,7625(25)	206,03(10)

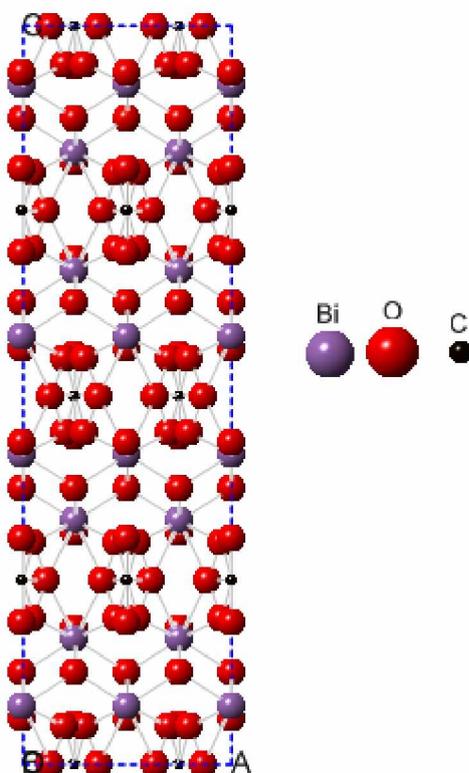
**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Os refinamentos foram realizados segundo a estrutura tetragonal do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (JCPDS n° 41-1488) pertencente ao grupo espacial  $I4/mmm$ . Conforme foi observado pelos resultados de raios X e também confirmado pelo método Rietveld foi possível obter uma estrutura cristalina da fase do oxi-carbonato de bismuto, cujos valores dos parâmetros cristalográficos encontrados e apresentados nas Tabelas 15 a 16 estão em concordância com os dados da literatura (XU et al., 2014).

Observa-se na Tabela 16 maiores valores de parâmetros de rede e consequentemente um maior volume de célula unitária, quando comparado aos valores teóricos indicativos do grupo espacial  $I4/mmm$  ( $a = b = 3,865$  e  $c = 13,675$ ).

Por meio dos dados do refinamento Rietveld foi gerada a estrutura tetragonal do oxi-carbonato de bismuto, utilizando o programa Crystal Maker (Versão 2.2.4.445) para Windows, que está representada na Figura 35.

**Figura 35** – Representação da estrutura tetragonal obtida do Refinamento Rietveld para a amostra de oxi-carbonato de bismuto obtida via rota III de síntese no tempo de 2 min.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

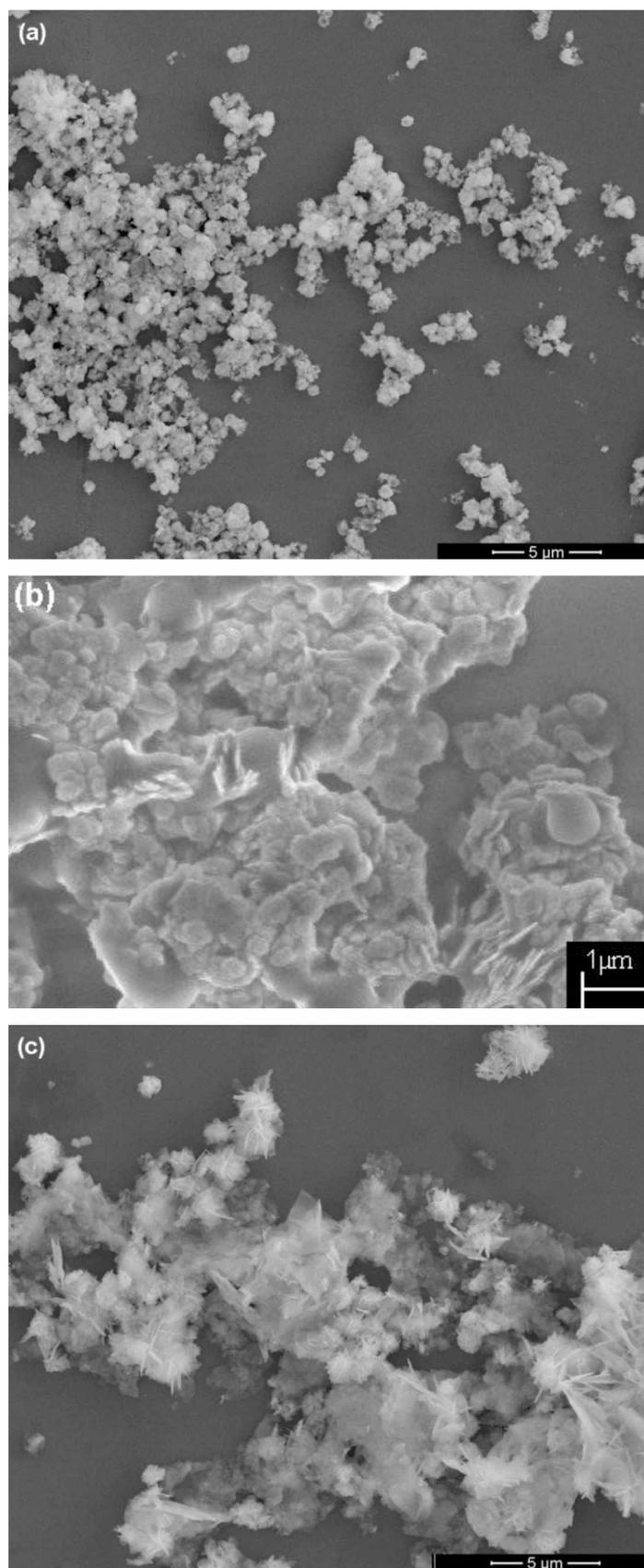
Conforme pode ser observado na Figura 35, a estrutura do oxi-carbonato de bismuto é constituída por átomos de Bi coordenados com oito átomos de oxigênio. A estrutura cristalina do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  é formada por camadas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  e  $(\text{CO}_3)^{2-}$  (HONGWEI et al., 2014; YAN et al., 2010).

#### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e o tamanho das partículas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  obtidas pelas rotas de síntese III foram apresentadas na Figura 36.

Analisando as imagens obtidas por meio da rota de síntese III, observa-se que as amostras apresentaram formação de partículas com diferentes morfologias, o que pode ser explicado pelo tempo de aquecimento da solução no interior do reator hidrotérmico. A amostra preparada no tempo de 2 min apresentou partículas nanométricas com forma arredondada, com aumento do tempo de síntese para 4 min observa-se a formação de partículas com morfologia no formato de placas definidas em duas dimensões (2D) com espessura em torno de 50 nm; e o material preparado no tempo de 8 min apresentou uma menor homogeneidade, regularidade e partículas sem morfologia definida com tendência a formação de partículas com formato de folhas com espessura em torno de 60 a 80 nm. Isso evidencia que o tempo de síntese é um fator importante para obtenção de partículas com diferentes morfologias.

**Figura 36** – Imagens de MEV-FEG das amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  obtidas via rota III de síntese nos tempos de (a) 2 min, (b) 4 min e (c) 8 min.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Marinho et al. (2015) analisaram em seu trabalho a influência do tempo e do método de síntese hidrotérmico combinado com aquecimento por micro-ondas pode acelerar a cinética de cristalização por uma ou duas ordens de grandeza em comparação ao método hidrotérmico convencional, o que leva ao crescimento de cristais anisotrópicos e a cristalização do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Em tempos curtos de síntese são produzidos cristais mais aglomerados, à medida que aumenta podem acontecer processos de redissolução e recristalização ordenando a forma e cristalinidade, observando que o crescimento e nucleação das nanofolhas são também dependentes do tempo de reação.

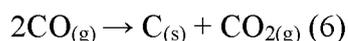
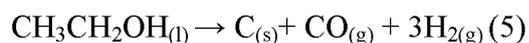
Yang-Sem et al. (2013) observam a formação de nanoplacas lamelares com morfologia semelhante ao material ilustrado na Figura 36 (b), que crescem em camadas o que favorece a auto-montagem das unidade para a morfologia de placas do material, além disso, essa estrutura em camadas favorece a troca aniônica e a formação do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

Partículas do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  com morfologia aparentemente esféricas podem ser formadas a partir da automontagem de nanofolhas (LEI et al., 2014; YONGCHAO, et al., 2016). Uma morfologia dimensional composta com forma de folhas e placas pode também ser obtida para oxi-carbonato de bismuto. (QIZHAO et al., 2014).

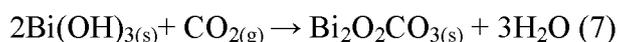
Changlin et al. (2016) e Marinho et al. (2012) sugerem que uma mudança na morfologia e no tamanho das partículas ocorre devido uma transição de fases entre as estruturas do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , isso pode ser observado quando parâmetros de síntese como temperatura e tempo são alterados.

O hidróxido de bismuto  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  é formado a partir da reação dos íons  $\text{Bi}^{3+}$  e das hidroxilas provenientes da adição da base (NaOH), de acordo com a equação 1.

O  $\text{CO}_2$  é obtido como produto da decomposição térmica do etanol a partir do aquecimento por micro-ondas de acordo com as equações 5 e 6.



O  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  irá reagir com  $\text{CO}_2$  para formar o  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  de acordo com equação 7.



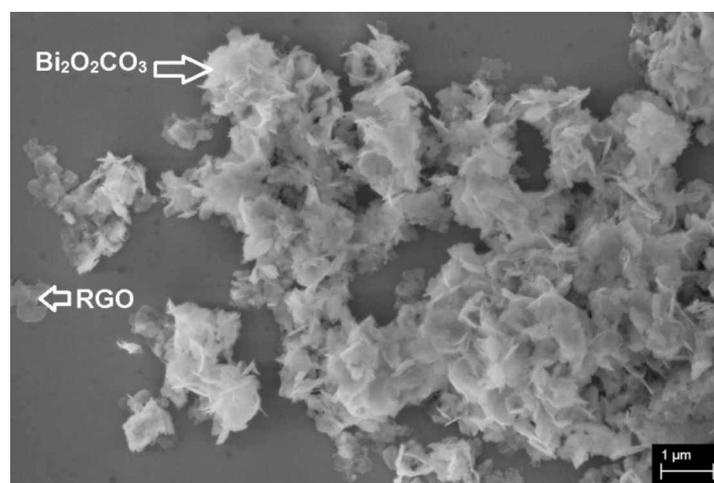
Assim a irradiação por micro-ondas tem um papel importante na formação das amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , visto que os campos magnéticos das micro-ondas podem aumentar consideravelmente a velocidade de reação e a taxa de crescimento dos cristais.

Zhang et al. (2015) verificaram em seu trabalho que em comparação com a água, solventes orgânicos têm diferentes propriedades físico-químicas como solubilidade, densidade, polaridade, viscosidade e ponto de ebulição, tornando sua utilização vantajosa no que diz respeito à síntese de nanomateriais. Considerando as propriedades dos solventes orgânicos, o etanol, um solvente não coordenativo pode desempenhar um papel importante no controle da morfologia.

A morfologia do nanocompósito obtido via rota IV de síntese é ilustrada na Figura 37.

Observa-se na Figura 37 que o nanocompósito de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  apresentou formação de partículas irregulares com tamanhos variados na forma de folhas. O  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  é formado por meio de um processo de auto-montagem entre as folhas de GO e as nanopartículas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Durante o processo hidrotérmico, as partículas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  são arrastadas em direção às folhas de GO devido a energia de superfície do GO, indicando que podem ocorrer interações eletrostáticas entre as duas estruturas (YANHUI et al., 2015).

**Figura 37** – Imagem de MEV-FEG da amostra de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  obtidas via rota IV de síntese.

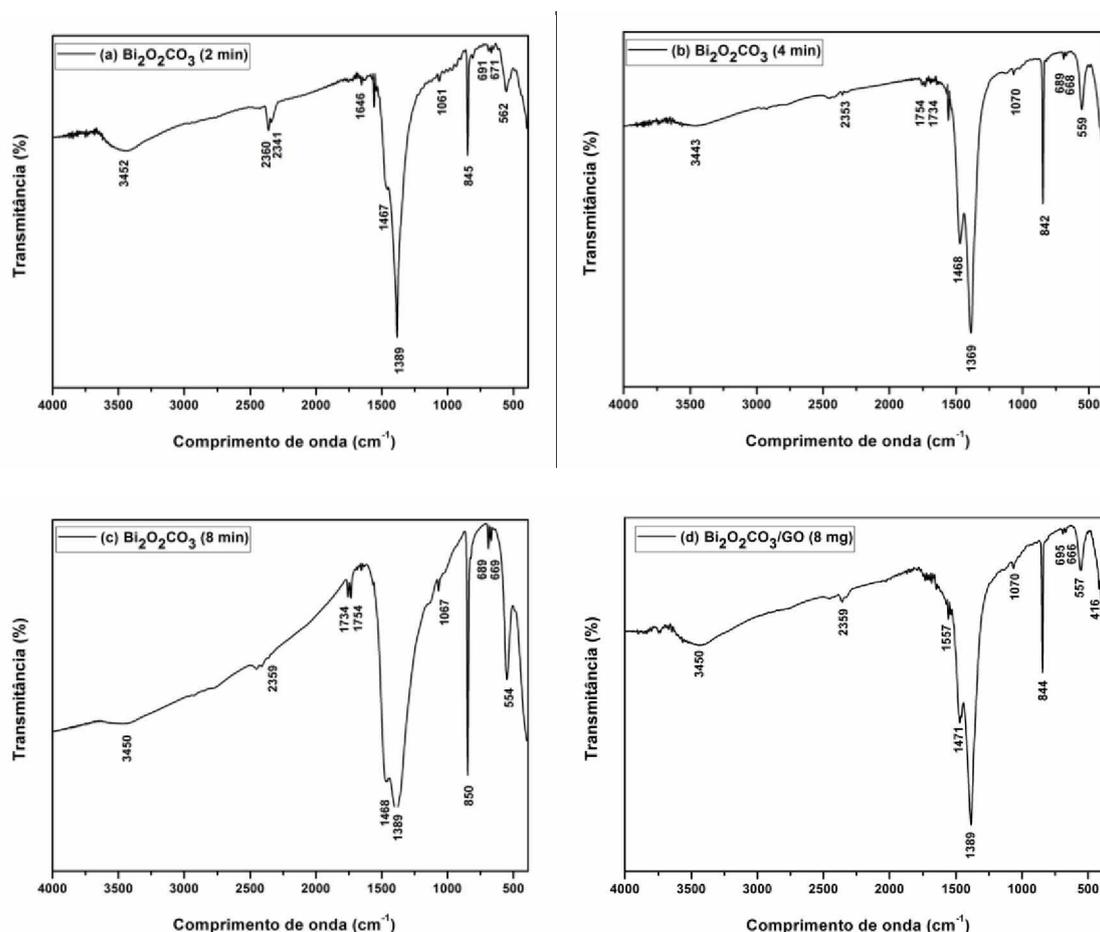


**Fonte:** Dados da Pesquisa.

#### 4.2.3 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho referentes às amostras preparadas por meio das rotas III e IV de síntese estão ilustrados na Figura 38.

**Figura 38** – Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  obtidas via rotas III e IV de síntese.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

As bandas largas e fracas observadas nos espectros de IV (Figura 38) na região de 3440 a 3452 e 1646  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos modos de estiramentos O-H e modos flexões de moléculas de água absorvidas, respectivamente (MARINHO et al., 2015). Para as amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , as bandas principais de absorção estão no intervalo de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As principais bandas do íon carbonato livre (simetria  $D_{3h}$ ), ocorrem em 1061, 1067 e 1070  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos modos  $\nu_1$  (estiramento simétrico), em 842, 844, 845 e 850  $\text{cm}^{-1}$  atribuído aos modos  $\nu_2$  (flexões fora do plano), em 1369, 1389, 1467, 1468 e 1471  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento  $\nu_3$  assimétrico e na região de 666, 668, 669, 671, 689, 691 e 695  $\text{cm}^{-1}$  as deformações  $\nu_4$  nos planos. Além disso, para as amostras obtidas após 4 e 8 min de síntese podem ser observadas bandas em 1734 e 1754  $\text{cm}^{-1}$  resultantes  $\nu_1 + \nu_4$  (HAIJING et al., 2014). As vibrações do

estiramento metal-oxigênio (Bi-O) podem ser observadas na região de 416 a 562  $\text{cm}^{-1}$  (MARINHO et al., 2013). As bandas na região de 2341 a 2360  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento assimétrico C=O provenientes do  $\text{CO}_2$  presente no ar (FAISAL et al., 2014).

O modo de vibração C=C de aromáticos surge na região de 1557  $\text{cm}^{-1}$  para nanocompósito  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  (8 mg) devido presença do GO na síntese. As outras bandas relacionadas aos grupos funcionais do GO tornam-se muito fracas ou ausentes no espectro de IV, revelando que os grupos funcionais são removidos durante o processo de redução térmica, e assim, o GO é convertido em RGO. Além disso, algumas bandas são encobertas pelas vibrações do íon carbonato, pois se encontram na mesma região do espectro (ZHIAN et al., 2013).

#### 4.2.4 Espectroscopia na região do Ultra Violeta-visível (UV-vis)

Analisando os espectros apresentados na Figura 39 observa-se que a banda de absorção do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  é atribuída à transições do *band gap* do material (XIACHAO et al., 2014). A forma íngreme das curvas do espectro também corroboram com essas observações das transições do *band gap* do material serem responsáveis pela absorção da luz (FAN et al., 2012).

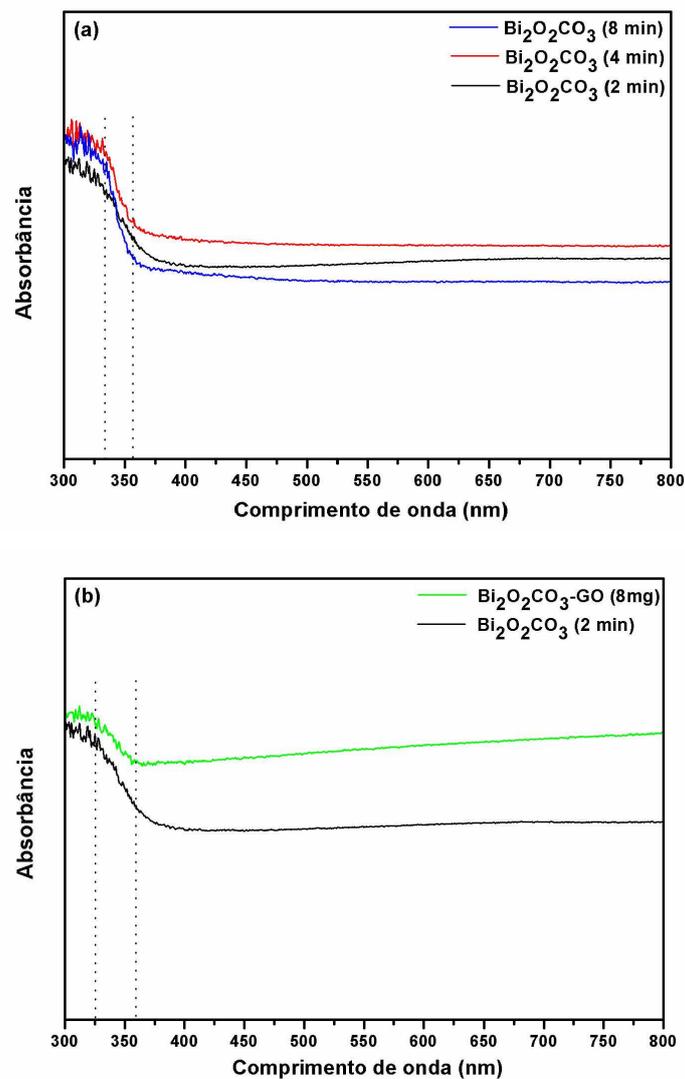
Os valores de energia de *band gap* das amostras obtidas por meio das rotas III e IV são apresentados na Tabela 17, observa-se que esses valores são próximos aos valores encontrados na literatura 3,38 eV (XU et al., 2014).

**Tabela 17:** Variação do *band gap* das amostras obtidas via rotas III e IV de síntese.

<b><math>\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3</math> (Rota III de síntese)</b>	
<b>Tempos de Síntese</b>	<b><i>Band Gap</i> (eV)</b>
2 min	3,56
4 min	3,55
8 min	3,58
<b><math>\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-GO}</math> (Rota IV de síntese)</b>	
<b>Quantidade de GO</b>	<b><i>Band Gap</i> (eV)</b>
8 mg	3,45

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

**Figura 39** – Espectros UV-vis das amostras de (a)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  obtidas via rota III de síntese e (b)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  obtida via rota IV de síntese.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

### 4.3 Medidas Eletroquímicas

#### 4.3.1 Voltametria Cíclica

Inicialmente foram feitos estudos eletroquímicos dos processos de oxidação e redução dos eletrodos de pasta de carbono modificados com as amostras de bismuto.

A Figura 40 mostra os 50 primeiros ciclos voltamétricos aplicados para os diferentes eletrodos preparados a partir das amostras de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  sintetizada via rota I no tempo de 2 min e dos nanocompósitos de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GO}$  preparados com 4 e 16 mg de GO via rota II de síntese em uma solução  $6 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH nos potenciais de -1,35 a 0,2 V.

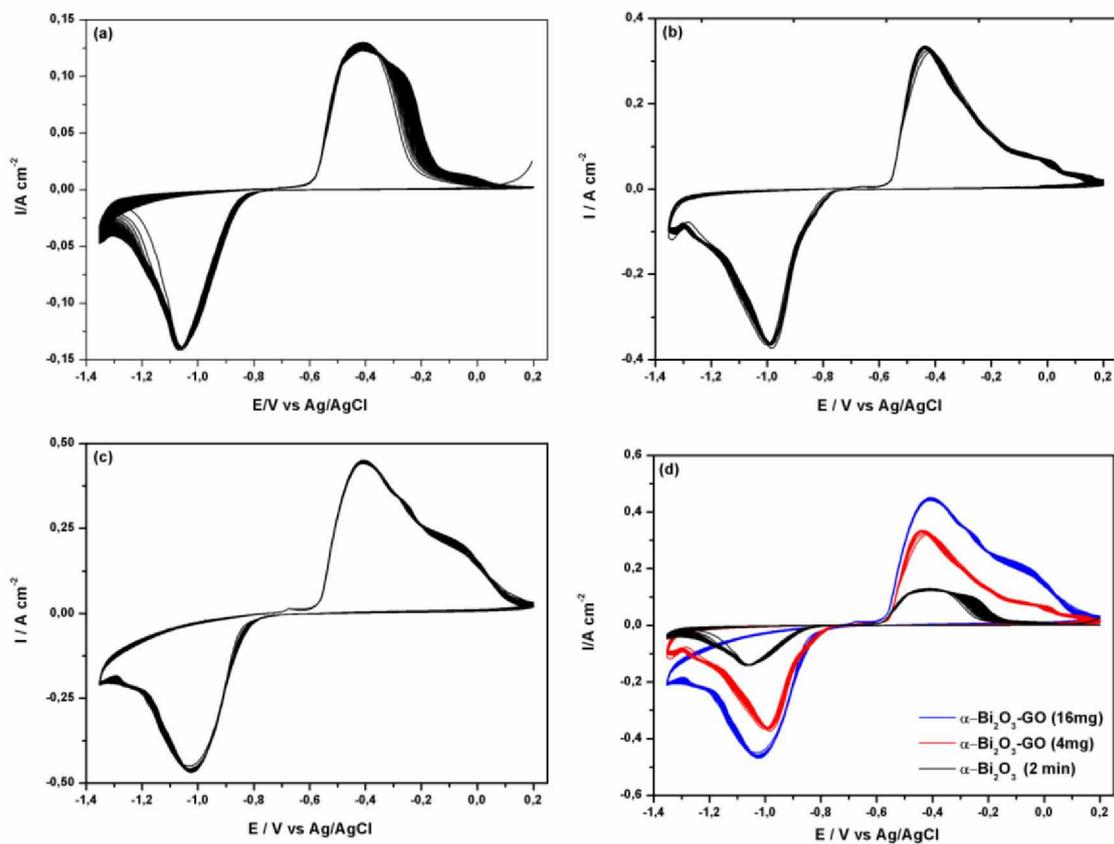
Analisando os voltamogramas da Figura 40, observa-se eletrodos com uma excelente estabilidade, cujo sistema suporta 50 ciclos sem um decréscimo significativo da intensidade de corrente, sendo um indício de comportamento capacitivo para as amostras. Essa estabilidade dos eletrodos revela que os materiais sintetizados são adequados para aplicações de armazenamento de energia (GUJAR et al., 2006).

A Figura 41 mostra os voltamogramas obtidos para os eletrodos preparados em diferentes velocidades de varredura. Analisou-se a influência do óxido de grafeno sob as intensidades da corrente de pico catódico e anódico.

Observa-se que os voltamogramas apresentam um perfil simétrico, as curvas são obtidas quando uma diferença de potencial é aplicada por meio do eletrodo numa solução alcalina. As reações redox irão ocorrer e as cargas irão se acumular na superfície do eletrodo.

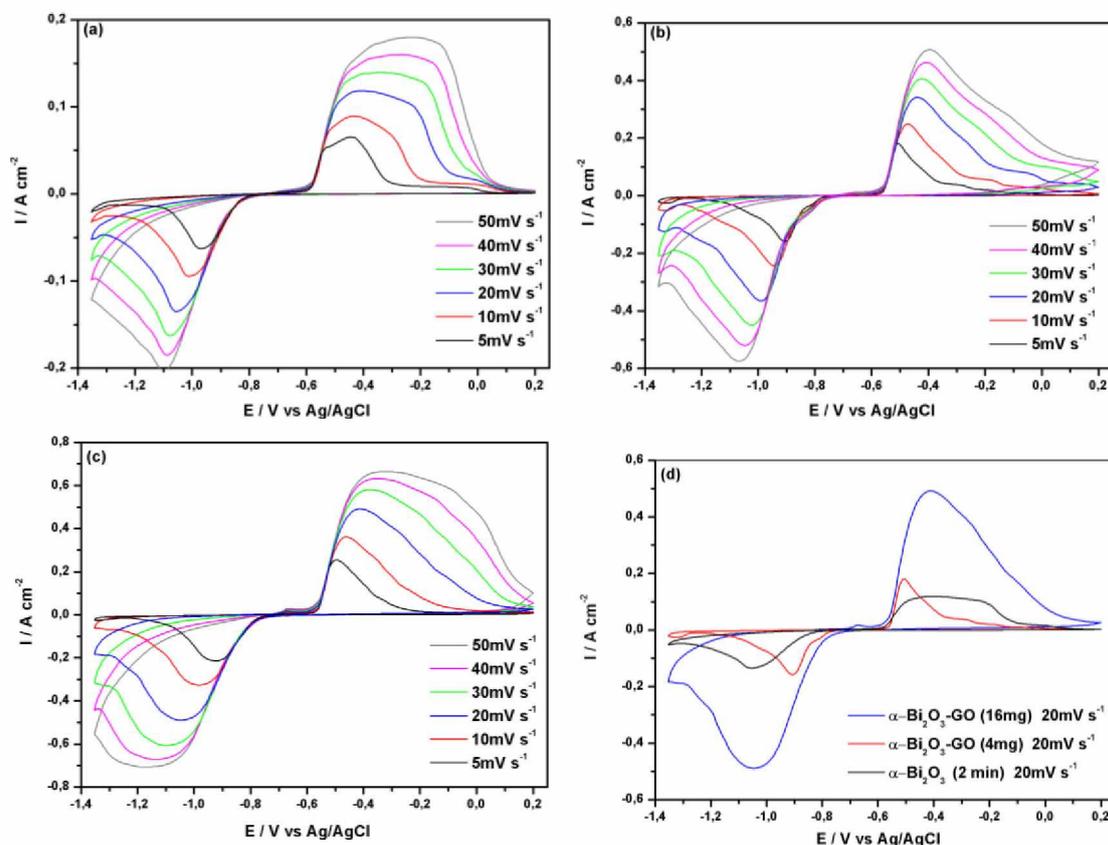
Os voltamogramas cíclicos dos diferentes eletrodos mostrados na Figura 41 apresentam picos bem definidos e pode ser observado também que os voltamogramas mantêm um perfil semelhante mesmo em altas velocidades de varredura, mostrando uma rápida difusão dos íons do eletrólito no material (HUAN-WEN et al., 2010).

**Figura 40** – Voltamogramas cíclicos decorrentes da aplicação de 50 ciclos nos diferentes eletrodos de pasta de carbono (a)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (2 min); (b)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (4 mg) e (c)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  (16 mg), (d) sobreposição dos voltamogramas (a-c). Eletrólito 6 M de KOH, velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e faixa de potencial  $-1,35$  a  $0,2 \text{ V}$ .



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

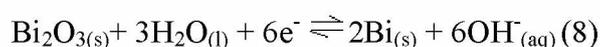
**Figura 41** – Voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes velocidades de varredura de 5 a 50 mV s<sup>-1</sup> para diferentes eletrodos de pasta de carbono (a)  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 min); (b)  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (4 mg); (c)  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (16 mg) e (d) sobreposição dos voltamogramas (a-c). Eletrolito 6 M de KOH e faixa de potencial -1,35 a 0,2 V.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Ainda analisando a Figura 41 é possível verificar o comportamento voltamétrico dos eletrodos, ou seja, na varredura em direção aos potenciais mais positivos ocorre a oxidação do bismuto presente na superfície dos eletrodos, e na varredura inversa ocorre a redução do bismuto, indicando que a capacitância total resulta principalmente da pseudo-capacitância. Este comportamento também foi observado por Hong et al. (2014), que relataram em seu trabalho obtenção de um par redox indicativo que o óxido de bismuto possui uma boa redução entre transição dos estados de valência.

A provável reação que ocorre do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em solução de KOH proposto para formação da pseudo-capacitância está representada na equação 8 (NANNAN et al., 2011).



As intensidades de corrente redox aumentam proporcionalmente com aumento da velocidade de varredura, indicando que o processo de transferência eletrônica e difusão iônica dos eletrólitos não são limitados pela velocidade de varredura. Observa-se também um aumento da intensidade de corrente de picos catódicos e anódicos com a incorporação e aumento da quantidade de óxido de grafeno nos eletrodos. Essas mudanças nos picos de oxidação e redução com aumento da velocidade de varredura podem também ser atribuídas a capacidade de reação e concentração de  $\text{OH}^-$  na interface entre eletrodo e eletrólito (HONG et al., 2014). Além disso esse aumento diretamente proporcional entre as intensidades de correntes e velocidades de varredura indicam um comportamento capacitivo para um capacitor ideal (GUJAR et al., 2006).

Huan-Wen et al. (2010) verificaram por meio da técnica de voltametria cíclica que é possível observar que as nanofolhas de óxido de grafeno exibem um voltamograma de forma retangular sem quaisquer picos redox, indicando uma propagação de carga na superfície do eletrodo após o mecanismo de carregamento da dupla camada elétrica; e a capacitância das nanofolhas depende principalmente da interface entre a dupla camada do grafeno e os eletrólitos em solução. A combinação do óxido de grafeno com óxido de bismuto indicam um aumento visível da intensidade dos picos redox, e isso pode ser explicado pela presença de processos faradáicos para os nanocompósitos (NANNAN et al., 2011).

#### **4.3.2 Testes de carga e descarga galvanostática**

A Figura 42 mostra as curvas de carga e descarga galvanostática obtidas por meio do processo de carga e descarga em diferentes valores de densidade de corrente para os eletrodos preparados.

Analisando as curvas apresentadas na Figura 42 observa-se que o tempo de descarga aumenta proporcionalmente à quantidade de óxido de grafeno presente nos eletrodos, ou seja, o eletrodo preparado com estrutura de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  descarregou em um menor tempo quando comparado aos eletrodos preparados com os nanocompósitos  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ . O eletrodo formado com 16 mg de GO consegue armazenar carga por maior tempo, e conseqüentemente o tempo de descarga foi superior a 1000 segundos. Esses valores dos tempos de descarga obtidos influenciam diretamente nos valores de capacitância calculados.

Observando os voltamogramas ilustrados anteriormente (Figuras 40 e 41) observa-se um aumento da intensidade dos picos redox com a presença e aumento da quantidade de GO nos eletrodos, sendo um indicativo do aumento da capacitância.

Os perfis das curvas de descarga obtidos indicam que, as inclinações das curvas ilustram um capacitor de dupla camada elétrica, enquanto que a plataforma horizontal da curva representam a pseudo-capacitância do óxido de bismuto (NANNAN et al., 2011).

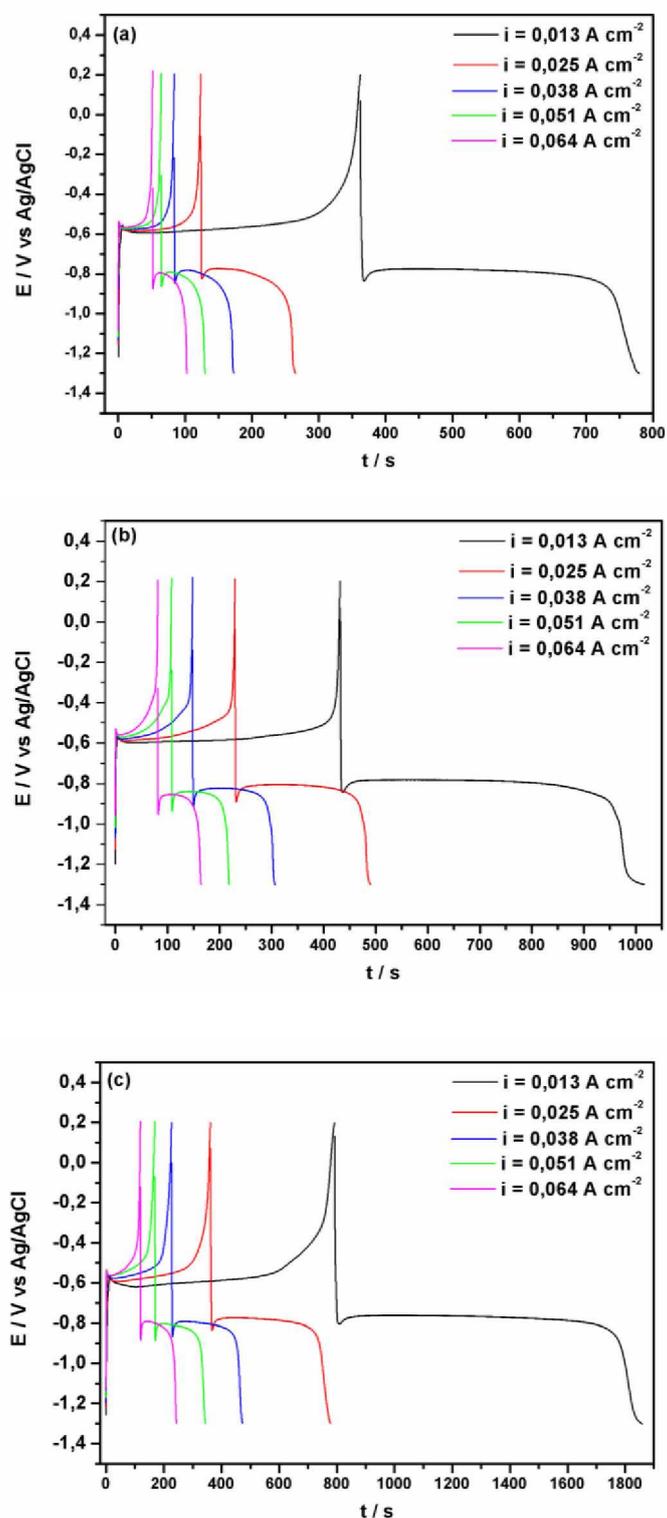
De acordo com as curvas de descarga obtidas, a capacitância específica é calculada a partir da equação 9:

$$C(F\text{ cm}^{-2}) = \frac{i(A\text{ cm}^{-2}) \cdot \Delta t(s)}{\Delta E(V)} \quad (9)$$

onde  $i$  é a densidade de corrente de descarga,  $\Delta t$  é o intervalo de tempo de duração do processo de descarga e  $\Delta E$  é a janela de potencial.

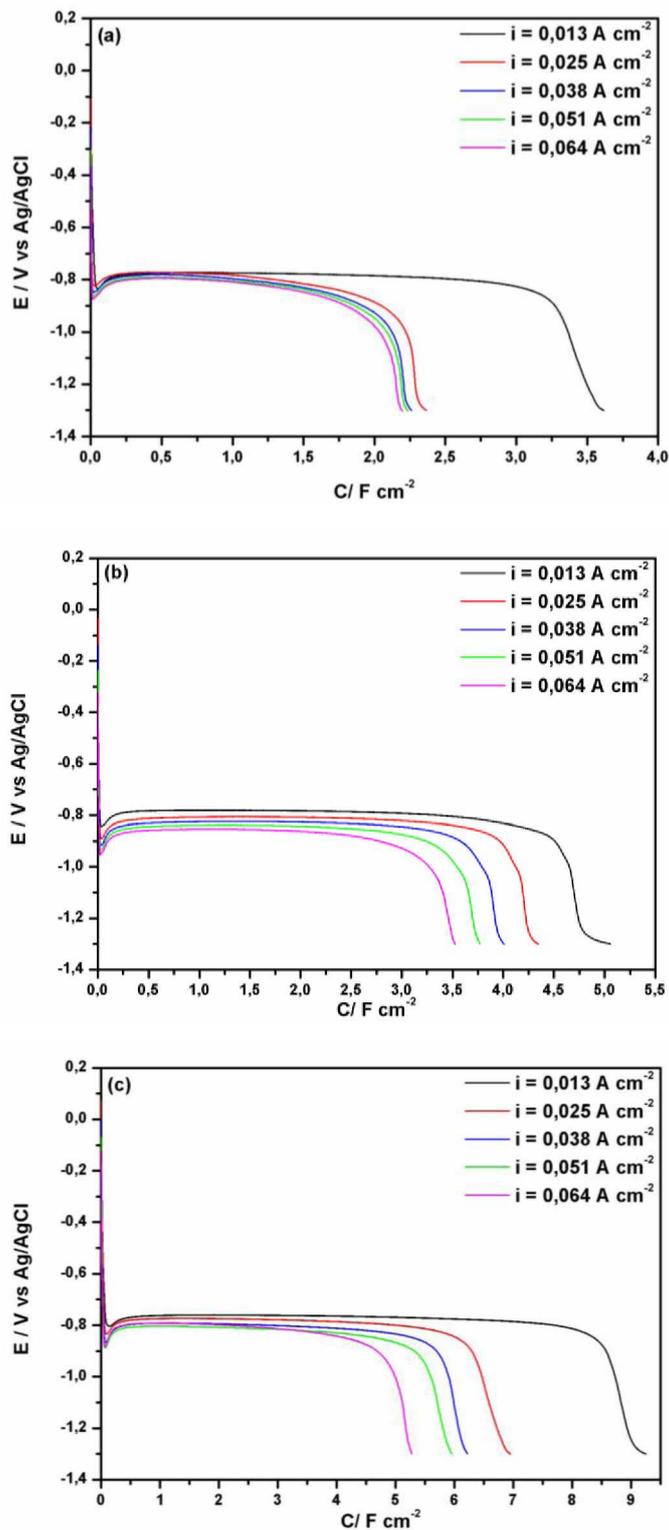
A Tabela 18 apresenta os valores de capacitância específica para os eletrodos calculados de acordo com equação 9. A Figura 43 ilustra as curvas de obtidas a partir dos valores de capacitância calculados pela equação 9 em função da variação da faixa de potencial.

**Figura 42** – Curvas de carga e descarga galvanostática dos diferentes eletrodos de pasta de carbono (a)  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 min); (b)  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (4 mg) e (c)  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (16 mg), em diferentes densidades de corrente como demonstrado nas legendas. Eletrólito 6 M de KOH e faixa de potencial -1,3 a 0,2 V.



Fonte: Dados da Pesquisa.

**Figura 43** – Curvas dos valores de capacitância obtidas a partir dos diferentes eletrodos de pasta de carbono (a)  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 min); (b)  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (4 mg) e (c)  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (16 mg), em diferentes densidades de corrente como demonstrado nas legendas. Eletrólito 6 M de KOH e faixa de potencial -1,3 a 0,2 V.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

**Tabela 18** – Valores das capacitâncias (C) obtidas a partir das curvas de descarga para os eletrodos de pasta de carbono em faixa de potencial -1,3 a 0,2 V.

Densidade de Corrente (A cm <sup>-2</sup> )	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 min)		$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO (4 mg)		$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GO (16 mg)	
	$\Delta t$ (s)	C (F cm <sup>-2</sup> )	$\Delta t$ (s)	C (F cm <sup>-2</sup> )	$\Delta t$ (s)	C (F cm <sup>-2</sup> )
0,013	417,3	3,62	584	5,06	1067,6	9,25
0,025	141,9	2,36	260,8	4,35	417,3	6,95
0,038	89,3	2,26	158,2	4,01	245,8	6,22
0,051	65,7	2,23	110,9	3,77	175,4	5,96
0,064	51,5	2,20	82,6	3,52	123,7	5,28

**Fonte:** Dados da Pesquisa.

A partir dos valores apresentados na Tabela 18 e das curvas de capacitância apresentadas na Figura 43, observa-se que a capacitância específica aumenta com o aumento de tempo de descarga, além disso é possível verificar que maiores valores de capacitância são obtidos para menor valor de densidade de corrente, visto que tempo de descarga nesse valor de corrente é maior.

A capacitância decorrente do processo de descarga diminui para maiores valores de densidade de corrente da célula devido ao aumento da resistência cinética do meio difusional (HOSSEIN et al., 2014).

Quando a densidade de corrente é de 0,064 A cm<sup>-2</sup>, a capacitância específica mantém altos valores 2,20, 3,52 e 5,28 F cm<sup>-2</sup> para os eletrodos de  $\alpha$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (4 mg) e  $\alpha$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (16 mg), respectivamente, indicando que os mesmos poderiam suportar grandes densidades de corrente no processo de carga e descarga (NANNAN et al., 2011).

Hossein et al. (2014) observaram comportamentos semelhantes para os eletrodos de pasta de carbono contendo nanopartículas de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nos quais os valores de capacitância diminuem com aumento da densidade de corrente, no entanto, o valor máximo de capacitância obtido pelos autores foi de 0,2285 F cm<sup>-2</sup>, sendo este valor inferior aos valores obtidos no presente trabalho, visto que foi possível a preparação do eletrodo  $\alpha$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GO (16 mg) com capacitância de 9,25 F cm<sup>-2</sup>.

A capacitância específica do eletrodo de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comparada aos compósitos é menor, isso pode ser explicado devido à elevada resistência para a difusão de íons e de transporte de elétrons através da rede cristalina do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , o que limita a eficácia eletroquímica (STOLLER et al., 2008).

É notável que a capacitância específica dos nanocompósitos é resultado da cooperação entre a capacitância de dupla camada do grafeno e da pseudo-capacitância do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , cujos valores corroboram com as voltametrias cíclicas.

A condutividade eletrônica e boa dispersão das folhas de RGO melhoraram o desempenho capacitivo do óxido de bismuto. As camadas de grafeno interagem umas com as outras para formar um rede condutora tridimensional, através do qual íons do eletrólito terão acesso a superfície do RGO para formar a dupla camada elétrica. O rápido transporte de carga das nanopartículas de óxido de bismuto para o grafeno proporcionando rápidas reações redox em potenciais mais baixos, resulta em altos valores de capacitância e boa reversibilidade (STOLLER et al., 2008).

Portanto, para os eletrodos preparados a partir dos nanocompósitos, há à combinação da capacitância da dupla camada elétrica e a capacitância faradáica, ocorrendo transferência de carga acompanhado do processo de carregamento de dupla camada, que são responsáveis pela duração do processo de descarga (HUAN-WEN et al., 2010).

A interação entre o óxido de bismuto e o óxido de grafeno confere aos nanocompósitos propriedades eletroquímicas superiores ao óxido puro. O processo de armazenamento de energia depende da morfologia dos materiais, possibilitando obter por meio dessas interações uma maior área superficial devido ao sinergismo entre os nanobastões de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e as folhas de GO (LI et al., 2011).

## 5. CONCLUSÕES

Nanoestruturas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e os nanocompósitos desses materiais na presença do óxido de grafeno foram obtidos com sucesso pelo tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, que se mostrou eficiente na obtenção rápida dos nanomateriais com alto grau de cristalinidade, pureza e organização estrutural. O método de síntese utilizado apresentou vantagens, dentre as quais, baixo custo de síntese, baixo consumo de energia, baixa poluição do ar, fácil manuseio dos reagentes e tempos curtos de síntese.

Os difratogramas de raios X e refinamento Rietveld indicaram que as amostras obtidas se cristalizaram em uma estrutura monoclinica do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e tetragonal do  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . A incorporação do óxido de grafeno para a preparação dos nanocompósitos e as mudanças no tempo de síntese levaram à formação de amostras com mistura das duas fases monoclinica e tetragonal. A síntese a partir do óxido de grafeno reduzido orienta o desenvolvimento de uma estrutura cristalina monofásica do  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

As morfologias das amostras de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e dos nanompósitos com GO foram observadas por imagens de MEV-FEG, mostrando dependência da rota de síntese e o tempo de reação. As amostras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  apresentaram forma de bastões que cresceram por meio da acumulação das partículas em suas bases. Os bastões do compósito  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{RGO}$  se unem para forma uma morfologia semelhante a ouriços. As nanoestruturas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  apresentaram diferentes morfologias, isso evidência que o tempo de síntese é um fator importante. Para formação dos nanocompósitos ocorrem interações eletrostáticas entre materiais de bismuto e as estruturas do GO.

A partir dos espectros no IV, foi possível estudar os modos vibracionais do óxido e oxi-carbonato de bismuto e identificar a presença dos grupos funcionais do óxido de grafeno, caracterizando, assim, a formação dos compostos de bismuto e nanocompósitos de bismuto/RGO.

Os valores de *band gap* foram obtidos a partir dos espectros no UV-vis e esses valores são comparáveis aos valores encontrados na literatura. As bandas de absorção dos espectros são atribuídas às transições do *band gap* dos nanomateriais de bismuto.

A amostra sintetizada no tempo de 2 min via rota I e os nanocompósitos obtidos a partir da rota II com 4 e 16 mg de GO possibilitaram a preparação de eletrodos com pasta de carbono com baixo custo e apresentaram propriedades eletroquímicas significativas. Os valores de capacitância específica calculados são superiores aos

valores encontrados na literatura. Os nanocompósitos apresentaram melhores resultados devido á cooperação entre a capacitância de dupla camada doóxido grafeno e da pseudo-capacitância do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , cujos valores corroboram com as voltametrias cíclicas.

## 6. PERSPECTIVAS

A partir da preparação com sucesso das amostras de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e dos nanompositos  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{GO}$  usando o método hidrotérmico por micro-ondas, para trabalhos futuros pretende-se prosseguir com um estudo mais detalhado das propriedades eletroquímicas. Além disso, pretende-se iniciar novos estudos para a formação da fase tetragonal do oxi-carbonato de bismuto, visto que os eletrodos de pasta de carbono com materiais de bismuto são promissores para o rápido e eficiente armazenamento de energia.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite science and technology**. Weinheim [Great Britain]: Wiley-VCH, 2003.

ATOUE, T.; FAQIR, H.; KIKUCHI, M.; CHIBA, H.; SYONO, Y. A new high-pressure phase of bismuth oxide. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 2, p. 289-292, 1998.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. X.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de micro-ondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais, **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

BENZHI, L.; TIAN, W.; CHUNTAO, Y. Electrochemical analysis of p-nitrophenol in acidic or alkaline medium using silver nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 15, p. 5398-5405, 2014.

BERMEJO, M. R.; GONZÁLEZ-NOYA, A. M. e VÁZQUEZ, M. **O nome e o símbolo dos elementos químicos**. Santiago de Compostela: Rella, 2006. 97 p.

BIJU, V.; ITOH, T.; ANAS, A.; SUJITH, A.; ISHIKAWA, M. Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: synthesis, optical properties and biological applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, p. 2469-2495, 2008.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: a ciência central**. 9ª edição, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2002. 952 p.

BUHA, J.; DJERDJ, I.; NIEDERBERGER, M. Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Indium Oxide and Zinc Oxide in the Oxygen-Free Solvent Acetonitrile. **Crystal & Growth Design**, v. 7, n. 1, p. 113-116, 2007.

CAO, F.; WANG, J.; TU, W.; LV, X.; LI, S.; QIN, G. Uniform Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hierarchical nanoflowers: solvothermal synthesis and photocatalytic properties. **Functional Materials Letters**, v. 8, n. 2, p. 40-48, 2015.

CARVALHO, Maria Gabriela Reis. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos híbridos modificados com estruturas de grafeno**. 2011. 151p. Dissertação (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo-Horizonte.

CHANGLE, W.; LI, S.; QINGLI, H.; YONG-CAI, Z. Hydrothermal synthesis and characterization of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. **Materials Letters**, v. 65, n. 7, p. 1134–1136, 2011.

CHANGLIN, Y.; WANQIN, Z.; LIHUA, Z.; GAO, L.; KAI, Y.; RONGCHAO, J. Integrating plasmonic Au nanorods with dendritic like  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> heterostructures for superior visible-light-driven photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 1–11, 2016.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors**. Ottawa: Plenum Publishers, 1999. 685 p.

DATO, A.; RADMILOVIC, V.; LEE, Z.; PHILLIPS, J.; FRENKLACH, M. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. **Nano letters**, v. 8, n. 7, p. 2012-2016, 2008.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228-240, 2010.

DU, Q. L.; ZHENG, M. B.; ZHANG, L. F.; WANG, Y. W.; CHEN, J. H.; XUE, L. P.; DAI, W. J.; JI, G. B.; CAO, J. M. Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.3897-3903, 2010.

FAISAL, M.; IBRAHIM, A. A.; BOUZID, H., AL-SAYARI, S. A.; AL-ASSIRI, M. S.; ISMAIL, A. A. Hydrothermal synthesis of Sr-doped  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets as highly efficient photocatalysts under visible light. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 387, p. 69-75, 2014.

FAN, Q.; GUANGFANG, L.; RUNMING, W.; JILIANG, W.; HONGZHE, S. Template-Free Fabrication of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  Nanotubes and Their Application in Water Treatment. **Chemistry A European Journal**, v. 18, p. 16491–16497, 2012.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

GANGQIANG, Z.; JIA, L. Facile Fabrication of Porous  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Microspheres by Thermal Treatment of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  Microspheres and its Photocatalysis Properties. **Journal of Cluster Science**, v. 24, n. 3, p. 829–841, 2013.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**. v. 6, p. 183-191, 2007.

GEORGAKILAS, V.; GOURNIS, D.; TZITZIOS, V.; PASQUATO, L.; GULDI, D. M.; PRATO, M. Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 26, p. 2679-2694, 2007.

GHULE, L. A.; SHIRKE, B. S.; SAPNAR, K. B.; DHOLE, S. D.; HANKARE, P. P.; GARADKAR, K. M. Preparation of zinc oxide nanorods by microwave assisted technique using ethylene glycol as a stabilizing agent. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 22, n. 8, p. 1120-1123, 2011.

GÓMEZ-NAVARRO, C.; MEYER, J. C.; SUNDARAM, R. S.; CHUVILIN, A.; KURASCH, S.; BURGHARD, M.; KERN, K.; KAISER, U. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. **Nano Letters**, v. 10, p. 1144-1148, 2010.

GOPALAKRISHNAN, R.; MUTHUKUMARAN, S. Nanostructure, optical and photoluminescence properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  nanoclusters by co-precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Eletronics**, v. 24, n. 4, p. 1069–1080, 2013.

GREGORY, V.L.; KELVIN, B. G.; SIMON, C. A.; JAMIE, R. L. Transformations of Nanomaterials in the Environment. **Environmental Science e Technology**, v. 46, n. 13, p. 6893-6899, 2012.

GUALTIERI, A. F.; IMMOVILLI, S.; PRUDENZIATI, M. Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound  $\omega$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Powder Diffraction PDJ**, v. 12, n. 02, p. 90-92, 1997.

GUJAR, T. P.; SHINDE, V. R.; LOKHANDE, C. D.; HAN, S. H. Electrosynthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films and their use in electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 2, p. 1479–1485, 2006.

GUPTA, V.; GUPTA, S.; MIURA, N.; Potentiostatically deposited nanostructured Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> layered double hydroxides as electrode materials for redox-supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 680-685, 2008.

HAIJING, L.; LINGLING, X.; MINGYI, Z.; HONG, G.; WENJUN, S. Enhanced photosensitization process induced by the *p-n* junction of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/BiOCl heterojunctions on the degradation of rhodamine B. **Applied Surface Science**, v. 303, p. 360-366, 2014.

HASSAN, H. M. A.; ABDELSAYED, V.; KHALED, A. R. S.; ABOUZEID, K. M.; TERNER, J.; EL-SHALL, M. S.; AL-RESAYES, S. I.; EL-AZHARY, A. A. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 23, p. 3832-3837, 2009.

HONG, S.; SHUILIANG, C.; NANNAN, X.; XIANGJIN, H.; JING, Y.; QUANYING, L.; DINGSHENG, Y. Controllable growth of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with rod-like structures via the surfactants and its electrochemical properties. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 6, p. 735–740, 2014.

HONGWEI, H.; NA, T.; SHIFENG, J.; YIHE, Z.; SHUOBO, W. Syntheses, characterization and nonlinear optical properties of a bismuth subcarbonate Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. **Solid State Sciences**, v. 30, p. 1-5, 2014.

HOSSEIN, F.; SHOKUFEH, M.; AZAM, R.; SEYYED-AMIRHOSSEIN, H. Preparation, characterization and electrochemical behaviors of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles dispersed in silica matrix. **Electrochimica Acta**, v. 148, p. 93–103, 2014.

HUAN-WEN, W.; ZHONG-AI, H.; YAN-QI, C.; YAN-LI, C.; ZI-QIANG, L.; ZI-YU, Z.; YU-YING, Y. Facile solvothermal synthesis of a graphene nanosheet–bismuth oxide composite and its electrochemical characteristics. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 8974–8980, 2010.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

HU, C. C.; HUANG, Y. H. Cyclic Voltammetric Deposition of Hydrated Ruthenium Oxide for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 7, p. 2465-2471, 1999.

HU, C. C.; TSOU, T. W. Ideal capacitive behavior of hydrated manganese oxide prepared by anodic deposition. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 2, p. 105-109, 2002.

HU, Z. A.; XIE, Y. L.; WANG, Y. X.; XIE, L. J.; FU, G. R.; JIN, X. Q.; ZHANG, Z. Y.; YANG, Y. Y.; WU, H. Y. Synthesis of  $\alpha$ -Cobalt Hydroxides with Different Intercalated Anions and Effects of Intercalated Anions on Their Morphology, Basal Plane Spacing, and Capacitive Property. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 28, p. 12502-12508, 2009.

IJIMA, S. Helical nanotubes of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

INJUAN, L.; LIKUN, P.; TIAN, L.; ZHUO, S.; CHANG, Q. S. Visible light photocatalytic degradation of dyes by bismuth oxide-reduced graphene oxide composites prepared via microwave-assisted method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 408, p. 145–150, 2013.

IRMAWATI, R.; NOORFARIZAN NASRIAH, M. N.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; ABDUL HAMID, S. B. Characterization of bismuth oxide catalysts prepared from bismuth trinitrate pentahydrate: influence of bismuth concentration. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 701-709, 2004.

IYYAPUSHPAM, S.; NISHANTHI, S. T.; PATHINETTAM PADIYAN, D. Photocatalytic degradation of methyl orange using  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared without surfactant. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 563, n. 2, p.104–107, 2013.

KARTHIKEYAN, B.; UDAYABHASKAR, R.; KISHORE, A. Optical and phonon properties of Sm-doped  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro rods. **Applied Physics A**, v. 117, p. 1409-1414, 2014.

KIM, K. S. ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; AHN, J. H.; KIM, P.; CHOI, J. Y.; HONG, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, n. 7230, p. 706-710, 2009.

KOMARNENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. **Current Science**, v. 85, n. 12, p. 1730-1734, 2003.

KOMARNENI, S.; RAJHA, R. K.; KATSUKI, H. Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline rutile, **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 50, 1999.

KOTZ, R.; CARLEN, M. Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2483-2498, 2000.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system. **Los Alamos national laboratory report**, v. 86, n. 748, 223 p., 2004.

LEI, J.; GANGQIANG, Z.; MIRABBOS, H.; XIANCONG, L.; CONGWEI, T.; JIANHONG, P.; XIUMEI, W.; JINPING, L.; PENG, L. A Plasmonic Ag–AgBr/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Composite Photocatalyst with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 35, p. 13718–13727, 2014.

LEE, B. J.; SIVAKKUMAR, S. R.; KO, J. M.; KIM, J. H.; JO, S. M.; KIM, D. Y. Carbon nanofibre/hydrous RuO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 168, n. 2, p. 546-552, 2007.

LEMOS, Samantha Custódio Silva. **Preparação e estudo das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro e dopado com íons La<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>**. 2015. 80p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

LI, B.; ZHONG, W-H. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 17, p. 5595-5614, 2011.

LI, J. Z.; ZHONG, J. B.; HUANG, S. T.; ZENG, J.; HE, X. Y. Fabrication of Rh-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Enhanced Photocatalytic Performance by Sol-gel Method . **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 16, n.14, p. 168-172, 2013.

LIANG, H. Y.; XANG, Y. X.; TANG, J. C. Photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanosheets synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method. **Materials science in semiconductor processing**, v. 16, n. 6, p. 1650-1654, 2013.

LIMA, S. A. M.; CREMONA, M.; DAVOLOS, M.R.; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G. Eletroluminescence of zinc oxide thin-films prepared via polymeric precursor and via sol-gel methods. **Thin solid films**, v. 516, n. 2-4, p. 165-169, 2007.

LIMA, R. C.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; DOS SANTOS, M. L.; MOURA, A. P.; PIZANI, P. S.; ANDRES, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Toward an Understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8970-8978, 2008.

MARINHO, Juliane Zacour. **Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico**. 2013. 80p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MARINHO, J. Z.; SANTOS, L. M.; MACARIO, L. R.; LONGO, E.; MACHADO, E. H.; PATROCIONIO, A. O. T.; LIMA, R. C. Rapid Preparation of  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  Nanosheets by Microwave-Assisted Hydrothermal Method with Promising Photocatalytic Activity Under UV-Vis Light. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 3, p. 498-505, 2015.

MARINHO, J. Z.; SILVA, R. A. B.; BARBOSA, T. G. G.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A.; LIMA, R. C. Graphite-Composite Electrodes Bulk-Modified with  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Plates-Like Nanostructures for Trace Metal Determination by Anodic Stripping Voltammetry. **Electroanalysis**, v. 25, n. 3, p. 765–770, 2013.

MEHRING, M. From molecules to bismuth oxide- based materials. Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 7-8, p. 976, 2007

MEHTA, M. D. Nanoscience and nanotechnology: Assessing the nature of innovation in these fields. **Bulletin of Science, Technology Society**, v. 22, p. 269–273, 2002.

MEIRA, M.; SILVA, C. L.; LEAL FILHO, J. R. Prospecção tecnológica de patentes para o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica. **Cadernos de Prospecção**, v. 8, n. 1, p. 48, 2015.

MINGMING, G.; YANYAN, X.; XINHUA, W.; YUANHUA, S.; SHUGUANG, W. Analysis of electrochemical reduction process of graphene oxide and its electrochemical behavior. **Electroanalysis**, v. 28, p. 1-7, 2016.

MOISEEV, G. K.; VATOLIN, N. A.; BELOUSOVA, N. V. Thermal decomposition of  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiO}_2$ , and  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  in oxygen and argon media. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 74, n. 7, p. 1054-1057, 2000.

MOURA, Ana Paula. **Fotoluminescência de nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e avaliação catalítica de  $\text{NiO}$  na redução de  $\text{NO}$  com  $\text{CO}$** . 2010. 135p. Dissertação (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MOURA, A. P.; LIMA, R. C.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. ZnO architectures by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 15-16, p. 775-778, 2010.

MUSIC, S.; POPOVIC, S.; MALJKOVIC, M.; DRAGCEVIC, D. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, n. 1-2, p. 324-330, 2002.

NAN, Y.; HONGZHE, S. Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances. **Coordination Chemistry reviews**, v.251, n. 17-20, p. 2354-2366, 2007.

NANNAN, X.; DINGSHENG, Y.; TIANXIANG, Z.; JINGXING, C.; SHANSHAN, M.; YINGLIANG, L. Microwave synthesis and electrochemical characterization of mesoporous carbon@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 5, p. 687-691, 2011.

NARANG, S.; PATEL, N.; KARTHA, V. Infrared and Raman spectral studies and normal modes of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Molecular Structure**, v. 327, n. 2, p. 221-235, 1994.

NUNES, Lúcio Otávio. **Síntese, caracterização e aplicação do óxido de grafite e grafeno em estudos eletroquímicos envolvendo o ácido ascórbico, ácido úrico, dopamina e epinefrina**. 2013. 85p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina.

O'BREIN, M.; NICHOLS, B. CVD synthesis and characterization of graphene thin films. **Army Research Laboratory**, MD 20783-1197, ARL-TR-5047, 2010.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11-27, 2006.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010.

PEREIRA, Sandra de Cássia. **Propriedade fotoluminescente do  $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{TmyTiO}_3$  obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas**. 2014. 78p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão.

PEREIRA, A. L. J.; ERRANDONEA, D.; BELTRÁN, A.; GARCIA, L.; GOMIS, O.; SANS, J. A.; GARCÍA-DOMENE, B.; MIGUEL-VEYRAT, A.; MANJÓN, F. J.; MUÑOZ, A.; POPESCU, C. Structural study of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  under pressure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, V. 25, n. 47, 12 p., 2013.

PREKASKI, M.; KREMENOVIC, A.; BABIC, B.; ROSIC, M.; MATOVIC, B.; RODOSAVJEVIC-MIHAILOVICK, A.; RODOVICK, M. Room-temperature synthesis of nanometric  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . **Materials Letters**, v. 64, n. 20, p. 2247–2250, 2010.

QIZHAO, W.; GUOXIA, Y.; YAN, B.; NING, A.; JUHONG, L.; HAOHAO, H.; BITAO, S. Photodegradation of rhodamine B with  $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  composites under UV light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 313, p.537–544, 2014.

RAO, C. N. R.; CHEETMAM, A. K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 2887-2894, 2001.

SAMBANDAM, A.; JERRY, J. W. Microwave assisted rapid synthesis of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  short nanorods. **Materials Letters**, v. 63, n. 27, p. 2387–2389, 2009.

SANSEVERINO, A. M., Microondas em síntese orgânica, **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SCHNIEPP, H. C.; LI, J. L.; MCALLISTER, M. J.; SAI, H.; HERRERA-ALONSO, M.; ADAMSON D. H.; PRUD'HOMME, P. K.; CAR, R.; SAVILLE, D. A.; AKSAY, I. A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 17, p. 8535-8539, 2006.

SEOW, Z. L.; WONG, A. S.; THAVASI, V.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S.; HO, G. W. Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology**, v. 20, n. 4, p. 045604, 2009.

SHARMA, D.; SHARMA, S.; KAITE, B. S.; RAJPUT, J.; KAUR., M. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 22, p. 9661-9662, 2011.

SHIYI, C.; CHUANSHENG, C.; XIAODI, X.; BIN, Z.; XUTAO, N.; TIANGUI, L.; XIAOHUA, C.; XIANGMIN, M.; YI, X. Hypothermia-controlled Co-precipitation route to deposit well-dispersed  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres on polymorphic graphene flakes. **Vacuum**, v. 102, p. 1-4, 2014.

SHOJAEE, N.; EBADZADE, T.; AGAHEI, A. Effect of concentration and heating conditions on microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. **Materials Characterization**, v. 61, n. 12, p. 1418-1419, 2010.

SHUXING, W.; JIANZHANG, F.; WEICHENG, X.; CHAOPING, C. Hydrothermal synthesis, characterization of visible-light-driven  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enhanced by Pr<sup>3+</sup> doping. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, v. 88, p. 1828–1835, 2013.

SHUZHAO, L.; XUEFENG, Z.; PEICHAO, L.; WEISHEN, Y.; HAIHUI, W. Superior cycle performance of Sn@C/grapheme nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 6, p. 1400-1404, 2011.

SIMÕES, A. N.; NEIVA, L. S.; SIMÕES, V. N.; RODRIGUES, M. G.; GAMA, L. Influência da temperatura de síntese hidrotérmica da zeólita Y obtida por micro-ondas. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 444-447, 2012.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; KOHLHAAS, K. M.; ZIMNEY, E. J.; STACH, E. A.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p. 282-286, 2006.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

STOLLER, M. D.; PARK, S.; ZHU, Y.; AN, J.; RUOFF, R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3498-3502, 2008.

SUZUKU, H.; MATANO, Y. **Organobismuth Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2001. 615p.

SWATI, S.; AHMAD, U.; SURINDER, K. M.; SUSHIL, K. K.  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanorods: Anefficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2,4,6-trichlorophenol. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3355–3364, 2015.

TIMONAH, N. S.; YANG, C.; YU, Y.; NIU, Y.; SUN, L. et al. Properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films prepared via a modified Pechini route. **Current applied physics**, v. 10, n. 6, p. 1372-1377, 2010.

VIEIRA, K. O.; FERREIRA J. L.; SCHIAVON M. A. Preparação e caracterização de nanomateriais contendo pontos quânticos de CdTe e nanotubos de carbono para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. **Revista Científica Vozes dos Vales**, n. 6, ano III, 2014.

VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R. C.; MOURA, A. P.; MOREIRA, M. L.; GODINHO, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, n. 579, p. 353-357, 2007.

WALSH, A.; SCANLON, D. O. Polymorphism of indium oxide: Materials physics of orthorhombic  $\text{In}_2\text{O}_3$ . **Physical Review B**, v. 88, n. 16, p. 161201, 2013.

WANG, D. H.; CHOI, D. W.; LI, J.; YANG, Z. G.; NIE, Z. M.; KOU, R.; HU, D. H.; WANG, C. M.; SARAF, L. V.; ZHANG, J. G.; AKSAY, I. A.; LIU, J. Self-Assembled  $\text{TiO}_2$ -Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion. **ACS Nano**, v. 3, n. 4, p. 907-914, 2009.

WANG, X.-L., DOU, S. X., ZHANG, C., Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. **NPG Asia Materials - Nature**, v. 2, p. 31-38, 2010.

WANG, J.; LIU, J.; WANG, B. B.; ZHU, L. L.; HU, J. H.; XU, H. B. Fabrication of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  Microrods by Solvothermal Method and Their Photocatalytic Performance. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 4, p. 547-549, 2014.

WANG, S.; LU, H.; HOU, Z.; HU, X.; NIU, C.; XUE, Z.; WANG, H.; WANG, C. Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on Sintering and Dielectric Properties of Cordierite Ceramics Synthesized by Sol-Emulsion-Gel Technique. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 40, n. 1, p. 360-363, 2011.

WONG, H. S. P.; AKINWANDE, D. **Carbon Nanotube and Graphene Device Physics**. Cambridge: Cambridge University Press. 2011. 251p.

WU, Z. F.; SHEN, Y. H.; XIE, A. N. Synthesis of Porous Flowerlike Nano  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  by Microwave Dielectric Heating. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 10, p. 1880-1884, 2010.

XIANGYANG, L.; JIN, L.; HAIWU, Z.; GUOQIANG, L.; WEIFENG, Z. Separation mechanism of photogenerated charges for *p*-type  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nanoparticles with surface states. **Applied Surface Science**, v.258, n. 10, p. 4240-4245, 2012.

XIAOCHAO, Z.; TIANYU, G.; XIAOWEN, W.; YAWEN, W.; CAIMEI, F.; HUI, Z. Facile composition-controlled preparation and photocatalytic application of BiOCl/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanosheets. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 486–495, 2014.

XINJUAN, L.; LIKUN, P.; TIAN, L.; ZHUO, S.; CHANG, Q. S. Visible light photocatalytic degradation of dyes by bismuth oxide-reduce graphene oxide composites prepared via microwave-assisted method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 408, p. 145-150, 2013.

XIONG, Y.; WU, M.; YE, J.; CHEN, Q. Synthesis and luminescence properties of hand-like  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystals. **Materials Letters**, v. 62, n. 8-9, p. 1165–1168, 2008.

XU, Y. S.; ZHANG, Z. J.; ZHANG, W. D. Inlay of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanoparticles onto Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanosheets to build heterostructured photocatalysts. **Dalton Transactions**, v.43, n. 9, p. 3660-3668, 2014.

YAN, Z.; FANG, D.; MINGQING, C.; YI, X. Synthetic Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanostructures: Novel photocatalyst with controlled special surface exposed. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 317, n. 1-2, p. 34–40, 2010.

YAN, H.; HU, D.; LI, H.; LI, L.; CHONG, X.; WANG, Y. Nanostructure and optical properties of M doped ZnO (M<sup>1/4</sup>Ni, Mn) thin films prepared by sol–gel process. **Physica B**, v. 406, p. 3956–3962, 2011.

YANHUI, A.; LIYA, X.; PEIFANG, W.; CHAO, W.; JUN, H.; JIN, Q.; YI, L. Graphene and TiO<sub>2</sub> co-modified flower-like Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: A novel multi-heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 411–418, 2015.

YANWU, Z.; SHANTHI, M.; WEIWEI, C.; XUESONG, L.; JI, W. S.; JEFFREY, R. P.; RODNEY, S. R. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3906–3924, 2010.

YI, W.; JINGZHE, Z.; BING, Z.; XU, Z.; ZICHEN, W.; YANCHAO, Z. Three-dimensional hierarchical flowerlike microstructures of  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  constructed of decahedrons and rods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 592, p. 296–300, 2014.

YONGCHAO, H.; WENJIE, F.; BEI, L.; HAIBO, L.; FENGYI, Z.; ZILI, L.; YEXIANG, T.; HONGBING, J. Visible light  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  photocatalyst for effective degradation of organic pollutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 68–76, 2016.

YUANYUAN, S.; WENZHONG, W.; LING, Z.; ZHIJIE, Z. Design and controllable synthesis of  $\alpha$ -/ $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  homojunction with synergetic effect on photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 211-212, p. 161-167, 2012.

YUNHUI, Y.; ZHAOXIAN, Z.; YUN, C.; LILI, Q.; CUIPING, G.; JIANGUO, Z. Template-free fabrication of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 605, p. 102–108, 2014.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, N. N.; XIONG, H. L.; LIU, Y. L.; LI, R. Q.; LENG, Z. H.; GAN, S. C. Novel synthesis route to uniform nanosheet  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  crystals with luminescence properties. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 255–261, 2015.

ZHANG, G.; ZHANG, X.; WU, Y.; SHI, W. Rapid microwave-assisted synthesis of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tubes and photocatalytic properties for antibiotics. **Micro & Nano Letters**, v. 8, n. 4, p. 177-180, 2013.

ZHANG, K.; ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S.; WU, J. Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 4, p. 1392-1401, 2010.

ZHIAN, Z.; CHENGKUN, Z.; LEI, H.; XIWEN, W.; YAOHUI, Q.; YANQING, L.; JIE, L. Synthesis of bismuth sulfide/reduced graphene oxide composites and their electrochemical properties for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 88–94, 2013.

ZHIHUI, A.; YU, H.; SHUNCHENG, L.; LIZHI, Z. Monoclinic  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  photocatalyst for efficient removal of gaseous NO and HCHO under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 2044-2049, 2011.