

## **Aplicação da Criomoagem no Desenvolvimento de Fotocatalisadores Heterogêneos.**

Lucas Augusto Lima de Souza (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Gustavo Sanguino Dias (Orientador). E-mail: ra117506@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

**Grande Área: Ciências Exatas e da Terra / Subárea do conhecimento: Física / Física da matéria condensada.**

**Palavras-chave:** Fotocatálise; Ferrita de Bismuto; Degradação;

### **RESUMO**

O presente trabalho teve por objetivo investigar a influência do processo de criomoagem na eficiência fotocatalítica do composto  $BiFeO_3$ . Objetivou-se assim otimizar sua síntese para uma degradação eficaz do corante Azul de Metileno. Amostras com diferentes tempos de criomoagem foram analisadas, evidenciando que o tempo influenciou diretamente na velocidade de degradação. Maior tempo de criomoagem resultou em degradação mais rápida. Esses resultados destacam a relevância da preparação da amostra na eficiência fotocatalítica, fornecendo perspectivas para o tratamento de efluentes da indústria têxtil.

### **INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos com a crescente industrialização e desenvolvimento tecnológico que contribuíram significativamente para a produção em larga escala de materiais que utilizam corantes em diversas aplicações, sendo uma delas a têxtil. No entanto a utilização indiscriminada desses corantes resultou em um preocupante problema ambiental, especialmente quando se trata do descarte inadequado desses compostos em corpos d'água. Um exemplo desse problema é o azul de metileno, um corante amplamente empregado na indústria têxtil e em laboratórios de microbiologia. Assim como muitos outros corantes, apresenta uma resistência considerável a degradação natural, resultando na persistência desses compostos em ecossistemas aquáticos. O lançamento desses poluentes na água pode causar efeitos adversos, como a diminuição da qualidade da água, redução da biodiversidade e contaminação tanto de organismos aquáticos como também a saúde humana [1].

Diante da necessidade de desenvolver soluções sustentáveis para mitigar os efeitos adversos do descarte desses compostos, a presente pesquisa se concentra na exploração da ferrita de bismuto como um fotocatalisador heterogêneo promissor, capaz de degradar corantes presentes na água através de processos fotocatalíticos.

A Ferrita de Bismuto atua no processo fotocatalítico quando é irradiada por luz, geralmente na faixa do ultravioleta ou visível, a interação entre a luz e a

superfície da ferrita provoca a geração de pares de elétrons e buracos por apresentar uma baixa energia de band gap. Ao adquirir essa energia, os elétrons transitam para as bandas de condução gerando buracos que são capazes de reagir com as moléculas de corante presentes na água [2], cujas reações de oxidação resultam na quebra dos corantes em fragmentos menos tóxicos ou até mesmo em produtos inofensivos. Neste trabalho utilizamos o processo da criomoagem, uma moagem mecânica que envolve temperaturas criogênicas (~100 K) utilizando nitrogênio líquido para resfriar o material. A criomoagem preserva a qualidade dos pós nanoestruturados, refinando grãos, reduzindo a oxidação, evitando aglomeração e proporcionando uma maior área de contato para benefício da eficiência catalítica do BFO e da síntese de materiais nanoestruturados [4]. A avaliação da eficiência fotocatalítica do  $BiFeO_3$  foi conduzida através de testes de degradação do corante azul de metileno. Comparando os tempos de degradação de amostras com diferentes tempos de criomoagem, procurou-se determinar se a redução do tamanho das partículas, consequência da criomoagem, resultou em uma notável aceleração do processo catalítico permitindo assim avaliar o impacto da criomoagem nas propriedades fotocatalíticas do  $BiFeO_3$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para sintetizar a ferrita de bismuto ( $BiFeO_3$ ), misturou-se estequiometricamente óxidos de ferro ( $Fe_2O_3$ ) e bismuto ( $Bi_2O_3$ ). Esses compostos foram moídos com esferas de 3 mm de diâmetro em proporção 30:1 (massa de esferas para massa de amostra) usando moinho planetário Retsch (PM – 100) a 400 RPM por 12 horas. Após a moagem, o material foi conformado em pastilhas de 2,5 mm de espessura por 6 mm de diâmetro e tratado termicamente, via sinterização rápida, em um forno mufla a 875 °C por 1 minuto, seguido de resfriamento rápido à temperatura ambiente [3]. Todos os pós foram caracterizados por difração de raios X para verificar se estavam monofásicos. O processo de criomoagem teve início com esferas de 5 mm de diâmetro em uma razão 50:1 de massa esfera para massa de amostra. Usou-se um cadinho especial que recebeu nitrogênio líquido a 100 K adicionado em intervalos de 7,5 minutos até totalizar os tempos de criomoagem de 30, 60 e 120 minutos. Os pós de  $BiFeO_3$  submetidos ao processo de criomoagem tiveram seu band-gap determinado via espectrofotometria UV-Vis [4]. Nos testes de catálise uma solução de azul de metileno (20 mg/L) foi ajustada para pH 2,5 utilizando  $HCl$  [5]. Essa solução foi misturada com a amostra de BFO (0,1g/L), e agitada magneticamente por 1h no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção. A reação fotocatalítica teve início mediante a irradiação da solução utilizando uma lâmpada halógena (500W) posicionada à 30 cm da solução. Alíquotas de 5 ml da solução foram coletadas em intervalos de 20 min para análise via espectrofotometria UV-Vis [3], começando com uma alíquota de referência sem iluminação antes do início da iluminação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

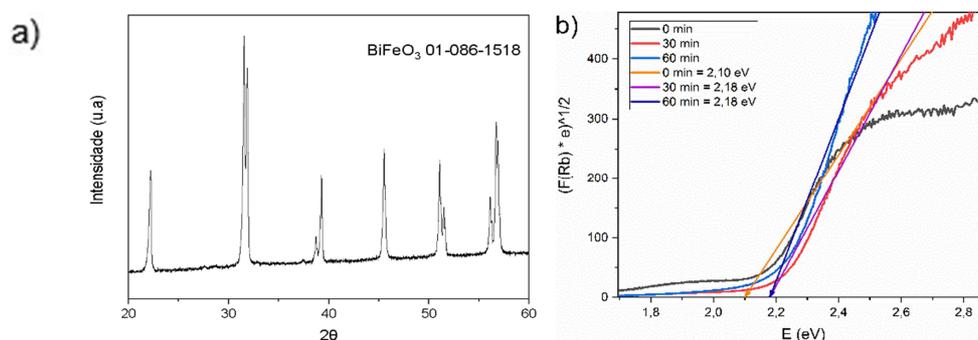


Figura 1 – (a) Difratograma, a temperatura ambiente, da amostra de BFO após sinterização rápida à 875 °C. Todos os picos foram indexados com a ficha cristalográfica nº 01-086-1518 do banco de dados ICSD. (b) Gráfico *Tauc-plot* das energias de *band-gap* para os tempos de criomoagem de 0, 30 e 60 min utilizando ajuste linear.

A Fig. 1 apresenta a caracterização da ferrita de bismuto sintetizada por moagem em alta energia associada à sinterização rápida seguida de choque térmico. O padrão de difração revela uma estrutura romboédrica (grupo espacial  $R3c$ ) e não apresenta vestígios de fases secundárias no limite de detecção XRD estando em ótimas condições para criomoagem e posteriormente aplicação na fotocatalise.

O *band-gap* óptico das amostras de pó obtidas é mostrado na Fig. 1b. Foi estimado por meio do método de *Tauc-plot* [4] a partir do ajuste linear, sendo este extrapolado até o eixo X, resultando em *band-gaps* de energia de 2,10 eV para a amostra de 0 min e 2,18 eV para amostras de 30/60 min, medidas que concordam com as já reportadas na literatura [3,4]. Os valores estão na faixa visível do espectro solar, possibilitando à ferrita de bismuto otimizar a degradação de maneira eficaz e acelerada.

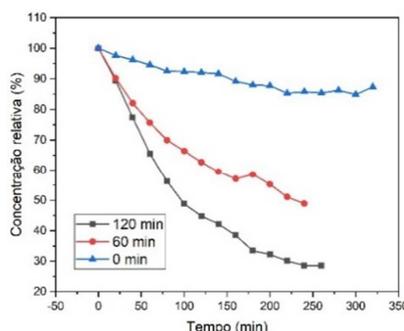


Figura 3 – Ensaios de fotocatalise realizado com  $BiFeO_3$  submetido à 0, 60 e 120 minutos de criomoagem.

A Fig. 3 mostra a diminuição da concentração do corante ao longo do tempo de exposição à luz utilizando pós de  $BiFeO_3$  com diferentes tempos de criomoagem. Calculando o desvio percentual, após 200 minutos de exposição, a amostra moída por 60 minutos tem uma velocidade de degradação 37% mais rápida enquanto a amostra moída por 120 minutos tem uma velocidade de degradação 63,3% mais rápida, quando comparadas com a amostra não criomoída. A criomoagem reduz as partículas [4], aumentando a área de contato com o corante e acelerando a

reatividade. Os resultados deste estudo podem ser comparados com os de (Silva, V. S, 2021), onde após 180 minutos de exposição uma amostra criomoída por 150 minutos degradou 90% do corante, enquanto que a amostra criomoída por 120 minutos neste trabalho degradou 60%, mostrando a eficácia da criomoagem na melhoria da fotocatalise.

## CONCLUSÕES

A utilização da ferrita de bismuto como fotocatalisador heterogêneo mostrou-se eficiente na degradação do corante azul de metileno. À medida que o tempo de criomoagem aumentou, houve uma melhora na capacidade de degradação do corante. Esses resultados são importantes para métodos sustentáveis de tratamento de poluentes aquosos e enfatizam a importância da engenharia de materiais na otimização de processos de purificação.

## AGRADECIMENTOS

Deixo aqui meus agradecimentos a Universidade Estadual de Maringá, a Fundação Araucária por financiar o projeto e ao COMCAP pela infraestrutura disponibilizada.

## REFERÊNCIAS

- [1] Konstantinou, I. K. et al.  $TiO_2$ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, n. 1, p. 1–14. 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337303005411?via%3Dihub>. Acesso em: 29 agosto 2023.
- [2] Butler, K. T. et al. Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited. *Energy & Environmental Science*, v. 8, n. 3, p. 838–848. 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ee/c4ee03523b>. Acesso em: 29 agosto 2023.
- [3] E.A. Volnistem, et al. Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of  $BiFeO_3/Fe_3O_4$  nanointerfaces *Ceramics International* v. 46, p. 18768-18777. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S027288422031138X?via%3Dihub>. Acesso em: 29 agosto 2023.
- [4] Silva, V. S. Nanocompósitos  $(x)BiFeO_3 - (1 - x)Fe_3O_4$ : Uma solução para a degradação do azul de metileno. 2021. Dissertação (mestrado em física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2021.

[5] Soltani, T., & Entezari, M. H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 377, p. 197–203. (2013). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381116913001945?via%3Dihub>. Acesso em: 29 agosto 2023.