

## FONTES DE LUZ LED APLICADAS À FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Andrey Radis Marchetti (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Gustavo Sanguino Dias (Orientador). E-mail: gsdias@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Maringá, PR

**Área e sub-área:** 10500006 – Física / 10507000 – Física da Matéria Condensada

**Palavras-chave:** Criomoagem, Fotocatálise,  $BiFeO_3$

### RESUMO

O presente projeto tem como objetivos principais a obtenção de pós cerâmicos nanoestruturados de  $BiFeO_3$  por meio da técnica de moagem e criomoagem em altas energias aliadas a sinterização rápida seguida por choque térmico afim de investigar a eficiência fotocatalítica do composto na degradação do Azul de Metileno, quando submetido à iluminação com lâmpadas LED que demonstrou manter uma degradação consistente e eficaz comparado a lâmpada halógena degradando 20% a mais no mesmo período.

### INTRODUÇÃO

Os materiais multiferroicos têm despertado interesse na ciência dos materiais devido às suas diversas propriedades físicas para aplicações variadas. Uma aplicação relevante é o tratamento de efluentes têxteis contaminados por corantes, que representam uma ameaça ao meio ambiente marinho devido ao despejo inadequado desses resíduos. Muitos poluentes nesses efluentes são tóxicos e resistentes aos métodos de tratamento convencionais, levando à necessidade de novos métodos.

A fotocatalise heterogênea, especialmente usando materiais como a ferrita de bismuto ( $BiFeO_3$ , BFO), está ganhando destaque como uma alternativa eficaz. Esses materiais podem degradar eficientemente uma variedade de poluentes orgânicos, além de permitir a recuperação do catalisador para reutilização. A ferrita de bismuto tem ganhado notoriedade devido a sua capacidade de absorver luz na faixa do visível do espectro eletromagnético, tornando-a economicamente viável por ser possível se utilizar de uma fonte natural de energia (o Sol) para realizar o processo de degradação de compostos orgânicos.

No entanto, a utilização da radiação solar para fotocatalise é limitada devido à sua intermitência e dependência das condições climáticas. Portanto, o projeto propõe o desenvolvimento de um sistema de fotodegradação usando BFO e iluminação artificial de baixo consumo de energia, baseada em LEDs. As fontes de

luz LED são confiáveis, eficientes e econômicas, tornando-as adequadas para este propósito. A operação DC característica dos LEDs pode ser facilmente adaptada à energia solar fotovoltaica, tornando o sistema ainda mais prático e viável.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Métodos foram consultados em estudos anteriores como a dissertação de Silva<sup>1</sup>. O composto  $BiFeO_3$  foi sintetizado a partir de óxidos precursores  $Bi_2O_3$  (Alfa Aesar, 99,975%) e  $Fe_2O_3$  (Alfa Aesar, 99,945%), via moagem de altas energias em um moinho planetário Retsch de modelo PM 100 por 12h, a 400 RPM com uma razão de massa de amostra e massa de esferas de 30:1. Os pós obtidos foram submetidos à prensagem uniaxial e tratamento térmico, via sinterização rápida, em 875° C seguido de choque térmico à temperatura ambiente, para evitar a formação de fases secundárias. A formação de fases foi investigada via difração de raios X por meio de um difratômetro Shimadzu (XRD-7000), utilizando radiação  $Cu - K\alpha$ , no intervalo angular de 20° a 60° a temperatura ambiente. As pastilhas sinterizadas foram maceradas e submetidas a moagem em baixas temperaturas (~100 K), criomoagem. A criomoagem foi realizada com esferas de aço cromo de 5 mm de diâmetro, à velocidade de 250 RPM com duração total de 2 horas.

Os ensaios de fotocatalise foram realizados utilizando amostras de BFO não submetidas à criomoagem (BFO-0) e submetidas à 2h (BFO-2) de criomoagem para avaliar o tempo necessário para a degradação do corante azul de metileno. A solução de teste continha água destilada e azul de metileno com uma concentração 20 mg/L. O pH da solução foi ajustado para 2,5 com o uso de HCl para otimizar a interação entre as moléculas do corante e os compostos. Esse processo foi realizado em um béquer contendo 200 ml de solução. Em seguida, 0,1 g de amostra foram adicionados à solução, e um banho de ultrassom de 2 minutos foi aplicado para evitar aglomeração do pó. Após essa etapa, a solução foi agitada magneticamente e continuamente por 1 hora na ausência de luz para atingir um equilíbrio na taxa de absorção e dessorção. Em seguida, foram realizados teste com uma lâmpada halógena de 500w e uma LED de 30w, efetuando a coleta de alíquotas para análises de espectrometria UV-Vis para determinação da concentração de corante a cada 20 minutos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1, apresentamos os resultados obtidos via difração por raios x da amostra de BFO, seus picos foram comparados e indexados com uma simetria romboédrica (grupo espacial  $R3c$ ) segundo a ficha ICSD de código 01-086-1518. O BFO sem ter passado pela criomoagem apresenta uma fase secundária, algo comum na síntese de BFO, sendo possivelmente a fase  $Bi_{25}FeO_{40}$ , identificada pela ficha 01-078-1543. Esta fase representa 5% do material.

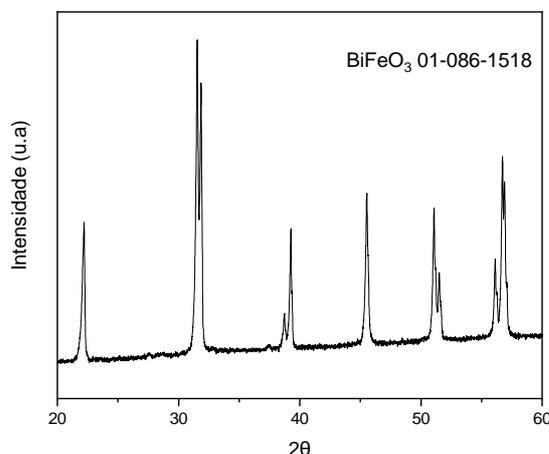


Figura 1 – Análise por difração de raios x da amostra de BFO.

Para as análises de fotocatalise, a partir do método descrito anteriormente, obtemos os resultados apresentados na Fig. 2 Onde observa-se a evolução da concentração de azul de metileno em função do tempo de iluminação da solução, utilizando as fontes de luz Halógena e de LED.

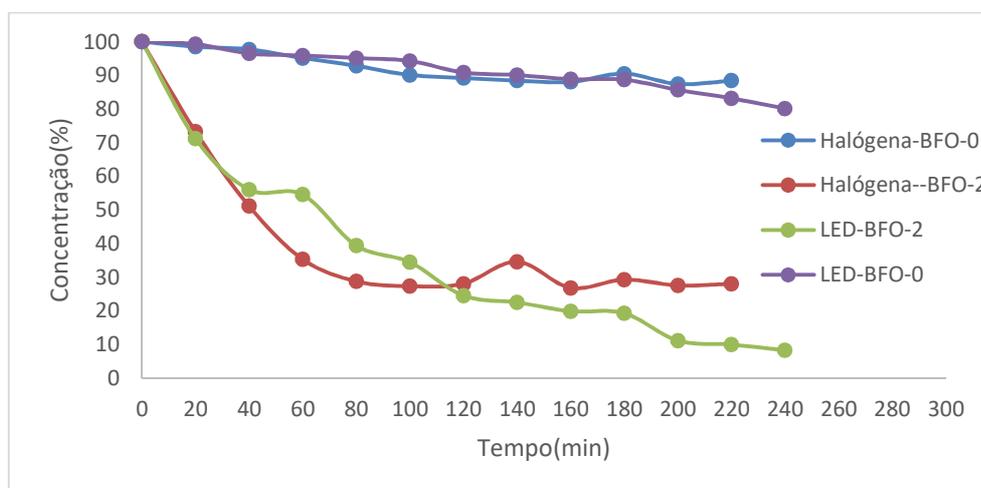


Figura 2 – Concentração de azul de metileno em função do tempo de exposição à luz em ensaios de degradação utilizando as amostras BFO-0 e BFO-2 quando submetidas à iluminação com lâmpadas Halógena e de LED.

Ao analisar a Figura 2, é evidente que as amostras que não foram submetidas à criomoagem apresentam uma degradação mais lenta do azul de metileno, atingindo uma concentração de aproximadamente 80% após 240 minutos de catalisação. Em contraste, as amostras submetidas à criomoagem alcançaram uma concentração de apenas 8% do azul de metileno o mesmo período, isso se dá pois a criomoagem pode causar o acúmulo de discordâncias e a introdução de vacâncias de oxigênio na estrutura da amostra. Essas mudanças na estrutura cristalina podem atuar como armadilhas para elétrons foto gerados, dificultando sua recombinação

com lacunas. Além disso, é notável que a lâmpada LED demonstrou manter uma degradação consistente e eficaz comparado a lâmpada halógena, degradando 20% a mais no mesmo período, isso pode estar ligado às características do espectro de emissão das lâmpadas. As lâmpadas halógenas têm um espectro mais próximo da luz solar, enquanto as lâmpadas LED exibem um pico de emissão mais pronunciado na região azul.

## CONCLUSÕES

A lâmpada LED ofereceu uma boa eficiência energética, tendo em vista que, em comparação com a lâmpada halógena de 500 W, obtivemos os resultados semelhantes de degradação. Apesar de nossos resultados promissores para aplicações tecnológicas, estudos anteriores como o de Volnistem et al.<sup>2</sup>, alcançaram tempos de degradação mais curtos usando uma heterojunção BFO-magnetita, embora o BFO nesse estudo tenha passado por uma moagem em baixas energias mais longa (96 horas), em comparação ao nosso processo de 120 minutos. Para uma compreensão mais profunda, análises de XPS são cruciais para investigar as bandas de valência e condução, correlacionando-as com a diminuição do band gap. Essas considerações são essenciais para melhorar nossa compreensão dos materiais e processos em nossa pesquisa e para contextualizar nossos resultados em relação a estudos anteriores na área.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor orientador Gustavo Sanguino Dias, a Fundação Araucária e ao CNPq por financiar esse e futuros projetos. Por fim, à Universidade Estadual de Maringá por proporcionar essa experiência e aos pesquisadores do laboratório GDDM que forneceu os materiais e equipamentos utilizados

## REFERÊNCIAS

1 SILVA, Vinícius S. **Nanocompósitos  $(x)BiFeO_3 - (1 - x)Fe_3O_4$ : Uma solução para a degradação do azul de metileno.** Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2023. Disponível em: [http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2023/07/dissertacao-vinicius\\_santana\\_da\\_silva.pdf](http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2023/07/dissertacao-vinicius_santana_da_silva.pdf). Acesso em: 25 ago. 2023.

2 BINI, R. D. 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/S027-288422031138X>. Acesso em: 25 ago. 2023.