

Síntese de piezofotocatalisadores heterogêneos para a degradação de compostos orgânicos

Camila dos Santos Souza (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Maria Julia Costa Mistura (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Carlos Henrique Batistela, Gustavo Sanguino Dias (Orientador). E-mail: ra129306@uem.br, ra129748@uem.br.

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

Área e subárea do conhecimento: Física, Física da Matéria Condensada.

Palavras-chave: catálise heterogênea, fotocatalise, piezocatálise

RESUMO

Corantes, e em especial o Azul de Metileno (AM), são amplamente utilizados pela indústria têxtil, de forma que o seu descarte em corpos d'água figura como um problema ambiental relevante. Desta forma, surge a necessidade do desenvolvimento de tecnologias eficientes e sustentáveis para o tratamento destes efluentes. Neste contexto, o material multifuncional, Titanato de Bário (BaTiO_3 – BTO), o qual é caracterizado por seu ordenamento piezoelétrico, foi nanoestruturado utilizando a técnica de moagem em baixas temperaturas (criomoagem). O objetivo do estudo foi investigar a degradação do AM ao utilizar o catalisador BTO através de duas vertentes, a fotocatalise e a piezocatálise, e analisar a influência do tempo de criomoagem e pH da solução na eficiência catalítica e assim identificar as melhores condições para a degradação do corante. Assim, a partir das análises de difração de raios X verificou-se a nanoestruturação do BTO, ao constatar a redução de seu tamanho de cristalito e aumento do *micro-strain* em função do tempo de criomoagem. Constatou-se a dependência da eficiência catalítica com o pH da solução, resultando em valores ótimos entre 11 e 12 para a fotocatalise e de pH 7,98 no caso da piezocatálise. Assim constatou-se que o BTO, processado por criomoagem, demonstra uma alternativa promissora como catalisador na degradação do corante Azul de Metileno contribuindo como uma alternativa sustentável para o tratamento de efluentes.

INTRODUÇÃO

A degradação de poluentes orgânicos vê-se cada vez mais necessária devido aos impactos no meio ambiente, tratando aqui em especial dos corantes industriais. Dentro desta problemática os piezofotocatalisadores representam uma classe de materiais de alto potencial tecnológico combinando os efeitos complementares da fotocatalise e da piezocatálise. De modo que esses processos oxidativos avançados (POAs) se mostram proeminentes em sua capacidade para realizar a oxidação de poluentes orgânicos quando expostos a luz ou a estímulos mecânicos acelerando reações de degradação que na ausência dos POAs seriam muito lentas ou inviáveis. Possuindo propriedades como a ferroeletricidade e a piezoeletricidade aliada a ausência de chumbo em sua composição, o BTO se destaca dentre os materiais

promissores para esta aplicação (MASEKELA et al., 2023). O BTO pode apresentar diferentes estruturas cristalinas, dependendo da temperatura, dentre elas estão as seguintes estruturas: cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica. De forma que a sua fase tetragonal apresenta o melhor *band gap* favorável à fotocatalise sob a luz visível assim o seu potencial de aplicação em tratamento de efluentes são maiores sem que haja a necessidade de fontes artificiais de radiação ultravioleta. Com o objetivo de melhorar a performance catalítica de compostos, houve a necessidade de pensar em estratégias de modificações estruturais, dentre elas a nanoestruturação. Pois a nanoestruturação demonstra eficácia para aumentar a área superficial específica e por conseguinte aumentando o número de sítios ativos disponíveis para reação resultando em uma maior eficiência catalítica (DIAS et al., 2018). Uma das técnicas disponíveis para a nanoestruturação é a criomoagem, sendo ela responsável por combinar a moagem de alta energia com baixas temperaturas, inibindo mecanismos de recristalização e favorecendo um refinamento significativo da microestrutura. Além disso, o pH da solução reativa desempenha um papel muito importante na eficiência dos processos catalíticos, influenciando a carga superficial do material, a dissociação de grupos funcionais e a geração de espécies reativas de oxigênio. De modo que em soluções básicas ou ácidas a adsorção do corante na superfície do catalisador pode ser favorecida ou prejudicada, afetando diretamente a taxa de degradação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, com o auxílio de uma balança de precisão, preparou-se soluções de 2 a 12 mg/L de AM, as quais foram analisadas via espectroscopia UV-Vis para determinação da concentração a ser utilizada nos processos de catálise. A criomoagem do BTO foi realizada em um moinho planetário Retsch PM100 à 100 K em ciclos de moagem de 7,5 minutos, intercalados com a reposição de nitrogênio líquido, totalizando diferentes tempos de criomoagem (15, 30 e 45 min) a uma rotação de 250 RPM. Ademais, as amostras foram submetidas a análise e caracterização estrutural utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu DRX 7000. Ensaio de piezo e fotocatalise foram realizados em soluções de AM em diferentes valores de pH, os quais foram ajustados utilizando soluções de 1M de HCl e NaOH. Os ensaios de catálise foram realizados em soluções de 150 ml de AM (10 mg/L) aplicando 50 mg/L de BTO. Os ensaios de fotocatalise foram realizados utilizando uma lâmpada halógena de 500 W e para a piezocatálise, por sua vez, utilizou-se um limpador ultrassônico de 60 W.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da difração de raios X das amostras submetidas ao processo de criomoagem foi possível determinar sua estrutura cristalina tetragonal. A figura 1 mostra o difratograma das amostras do composto BaTiO₃.

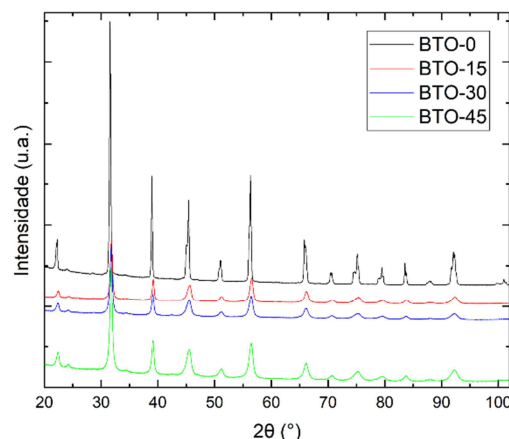


Figura 1 - Difratograma apresentando as fases cristalinas do BTO em 0 minutos (BTO-0), 15 minutos (BTO-15), 30 minutos (BTO-30) e 45 minutos (BTO-45) de criomoagem.

Com essa análise, o método de Williamson-Hall pôde ser aplicado para determinar o tamanho do cristalito e nível de *micro-strain* de cada amostra, no qual os tamanhos de cristalito são 370 nm, 256 nm, 88,3 nm, 243 nm, e os valores de *micro-strain* são $7,7 \times 10^{-3}$, $1,00 \times 10^{-3}$, $6,7 \times 10^{-4}$ e $1,14 \times 10^{-3}$ para BTO-0, BTO-15, BTO-30 e BTO-45, respectivamente. É notório que não há mudança e surgimento de fases secundárias entre as amostras, mas há mudança no padrão de difração com o processo de criomoagem, devido à redução de tamanho de cristalito temos como consequência o alargamento dos picos.

Verificou-se que as concentrações estudadas apresentavam um comportamento linear da absorvância em função da concentração, caracterizando um regime de baixas concentrações, logo escolhemos os 10 mg/L por ser comparável a outros trabalhos encontrados na literatura. Os ensaios de fotocatalise utilizando o BTO-0 mostraram que a alteração do pH de 5,60 (solução sem correção do pH) para 11 torna a degradação do corante mais eficiente, passando de uma degradação de 7,00% em 180 minutos, pH 5,60, para 10,00% em 135 minutos, pH 10,85. Porém com BTO-15, em 120 minutos no pH 11,93, a degradação subiu para 41,17%, o que nos dá o indicativo de que a criomoagem aumenta e acelera a degradação e que em solução com pH entre 11 e 12 os resultados serão mais satisfatórios que em outros valores de pH. No que se refere aos ensaios de piezocatalise, com a utilização do BTO criomoído em 15 minutos, a degradação nos valores 4,14; 5,87, 7,98 e 9,96 de pH foram de, aproximadamente, 48,65%, 22,42%, 51,99% e 44,48%, respectivamente, em um intervalo de 150 minutos, indicando que o melhor pH para a piezocatalise está em torno de 8.

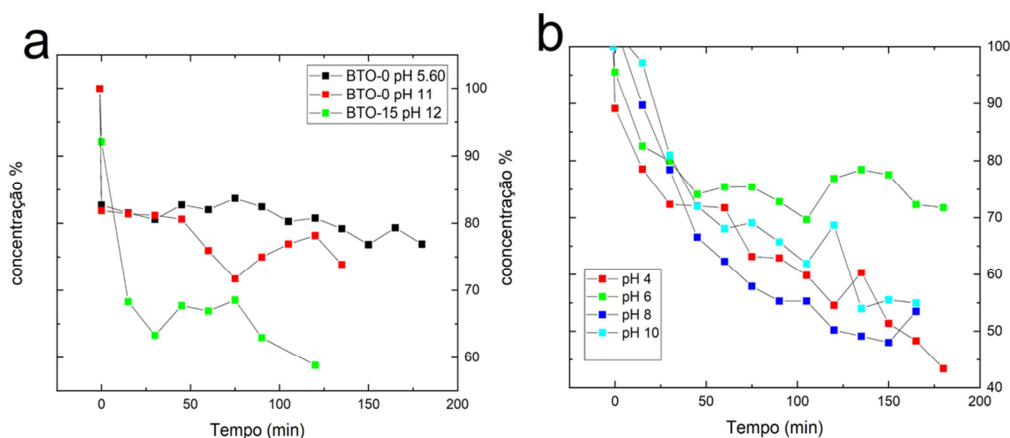


Figura 2 (a) -Variação da concentração em função do tempo para os ensaios de fotocatalise em diferentes valores de pH das amostras processadas por criomoagem. **(b)**Variação da concentração em função do tempo para os ensaios de piezocatalise em diferentes valores de pH.

CONCLUSÕES

Concluimos que o BTO tem potencial de ser utilizado como um catalisador heterogêneo na degradação de corantes industriais, em específico do corante Azul de Metileno. Constatamos o potencial da criomoagem alinhada com a correção do pH na degradação do corante Azul de Metileno para os dois processos de excitação tanto de fotocatalise quanto de piezocatalise. Pois, sem o processo de criomoagem, a fotocatalise do AM atingiu a degradação máxima de 10% no pH 10,85 enquanto isso, o BTO criomoído por 15 minutos atingiu, submetido à fotocatalise, uma degradação de 41,17% em pH 10,85, e, submetido à piezocatalise, uma degradação de 51,99% em pH 7,98. Assim, os resultados obtidos confirmam a importância das condições de síntese e do controle do meio para potencializar a eficiência catalítica do material.

AGRADECIMENTOS

A Capes, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- DIAS, G. S.; VOLNISTEM, E. A.; LEONARDO, J. M. P.; SILVA, D. M.; CÓTICA, L. F.; SANTOS, I. A.; GARCIA, D.** On the unusual magnetic response of cryomilled BiFeO₃ polycrystals. *Ferroelectrics*, v. 534, n. 1, p. 146-151, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1472961>. Acesso em: 15 ago. 2025.
- MASEKELA, D.; HINTSHO-MBITA, N. C.; SAM, S.; YUSUF, T. L.; MABUBA, N.** The piezo-photocatalytic degradation of methylene blue dye using a barium titanate/multiwalled carbon nanotube (BaTiO₃/MWCNT) nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 16, n. 2, p. 104473, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104473>. Acesso em: 15 ago. 2025