

## DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO TUNGSTATO DE BÁRIO PURO E DOPADO COM ÉRPIO COMO FOTOCATALISADORES SOLARES

Anna Karolynne Batista Sobral Santos<sup>1</sup>, Lucas Menezes de Souza Dionizio<sup>2</sup>, Ricardo Barbosa de Sousa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Estudante do Curso Técnico em Informática Integrado ao Ensino Médio - IFTO, *Campus Araguaína*. e-mail: <karolynnesobral@gmail.com>

<sup>2</sup>Estudante do Curso Técnico em Biotecnologia Integrado ao Ensino Médio - IFTO, *Campus Araguaína*. e-mail: <lucasmene12345@gmail.com>

<sup>3</sup>Orientador e docente dos Cursos Técnicos Informática e Biotecnologia Integrados ao Ensino Médio e do Curso Superior em Gestão da Produção Industrial - IFTO, *Campus Araguaína* e-mail: <ricardo.sousa@ifto.edu.br>

**Resumo:** Nanocristais de tungstato de bário puro ( $\text{BaWO}_4$ ) e dopado com érbio ( $\text{Ba}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{WO}_4$ ) foram testados como fotocatalisadores heterogêneos para degradação na presença de luz solar do corante catiônico azul de metileno. A síntese destes materiais foi realizada pelo método de precipitação química à temperatura ambiente e os materiais foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Quando investigadas suas eficiências fotocatalíticas,  $\text{Ba}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{WO}_4$  foi considerado mais eficiente para a remoção do corante nos primeiros 60 minutos. Após este período, verificou-se que o fotocatalisador  $\text{BaWO}_4$  foi o mais eficiente, possibilitando uma remoção percentual de 68,8% após 210 minutos. Ambos os materiais apresentaram satisfatória eficiência fotocatalítica nas condições dos experimentos e são promissores para aplicações ambientais tais como a degradação de efluentes têxteis.

**Palavras-chave:** eficiência fotocatalítica, fotodegradação, química verde, tratamento de resíduos

### 1 INTRODUÇÃO

A atividade têxtil é responsável por gerar uma grande quantidade de poluentes, além de utilizar uma quantidade significativa de recursos naturais nos processos que envolvem a fixação do corante no tecido (ALMEIDA *et al.*, 2016). Atualmente não existe um procedimento padrão no que se refere à degradação dos corantes e isso se deve principalmente à variedade estrutural dos compostos químicos e sua complexidade (PEIXOTO *et al.*, 2013). Sendo assim, diversos procedimentos têm sido estudados e realizados visando a degradação de poluidores têxteis, dentre estes destacam-se os tratamentos com ozônio, a biodegradação e a fotocatalise heterogênea. (KUNZ *et al.*, 2002).

Pruden e Ollis (1983) foram os primeiros a explorar a fotocatalise como um meio de descontaminação ambiental. Por meio da iluminação de suspensão de  $\text{TiO}_2$ , conseguiram demonstrar a completa degradação de tricloroetileno e clorofórmio em íons inorgânicos. Desde então, a possibilidade de  $\text{TiO}_2$  atuar como um agente degradante de poluentes tem atraído muitos pesquisadores. Nogueira e Jardim (1998) referenciam a possibilidade de degradação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos através da fotocatalise, como os pertencentes à classe dos corantes, azul de metileno e alaranjado de metila, por exemplo.

A fotocatalise apresenta como principal fator a ativação de um semicondutor (como o  $\text{TiO}_2$ ) que se dá geralmente através da luz solar ou artificial, sendo isto a principal atratividade da

fotocatálise, a presença de uma fonte abundante de energia, o Sol. Tais semicondutores são responsáveis por acelerar o processo de degradação, gerando espécies reativas de oxigênio, hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), nos chamados processos oxidativos avançados (POAs) (NOGUEIRA *et al.*, 1998).

A área superficial do material é um dos fatores mais significativos quando se almeja a obtenção de um catalisador eficiente. Neste sentido, a fabricação de materiais em dimensões nanométricas, isto é, materiais que possuam pelo menos uma de suas dimensões na faixa de 1 a 100 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), tem recebido significativa atenção dos pesquisadores, haja vista que nanomateriais possuem elevada área superficial. Para que a fotodegradação de corantes ocorra de forma eficaz, utiliza-se um catalisador que na presença de luz solar, acelera a degradação do corante, pela geração de espécies reativas de oxigênio, em POAs (BERNARDES *et al.*, 2011).

O tungstato de bário ( $\text{BaWO}_4$ ) tem sido bastante utilizado em pesquisas que envolvem a fotocatálise, seja utilizando fontes monocromáticas ou policromáticas o material tem gerado resultados promissores. O  $\text{BaWO}_4$  é pertencente ao grupo scheelitas, de grupo espacial  $I4_1/a$ , sendo o mais pesado dos tungstatos (TYAGI *et al.*, 2008). Este semicondutor é bastante estudado sobretudo por conta de sua forte luminescência azul, sendo amplamente utilizado na fabricação de lasers do estado sólido, dispositivos optoeletrônicos dentre outras aplicabilidades. Além disso, o  $\text{BaWO}_4$  é uma importante matriz hospedeira de íons dopantes como os lantanídeos e estes possuem propriedades ópticas e fotocatalíticas excelentes (WANG *et al.*, 2005, GOEL *et al.*, 2012).

O presente trabalho propõe a investigação da atividade fotocatalítica na presença de luz solar de nanocristais de  $\text{BaWO}_4$  e  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Er}_{2x/3}\text{WO}_4$  sintetizados pelo método de precipitação química em meio aquoso à temperatura ambiente.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1. Síntese dos fotocatalisadores

A obtenção dos fotocatalisadores foi realizada pelo método de precipitação química à temperatura ambiente, em que cloreto de bário di-hidratado,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PR Químicos), tungstato de sódio di-hidratado,  $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Vetec), além de óxido de érbio III,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (Aldrich) foram utilizados como fontes de íons bário, tungstato e érbio, respectivamente.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foram inicialmente dissolvidos em béqueres de 50 mL de água deionizada separadamente, na proporção de 1:1, e após cerca de 15 minutos sob agitação magnética, as soluções foram misturadas sendo observada a formação instantânea de um precipitado branco de  $\text{BaWO}_4$ .

Para a preparação de  $Ba_{0,99}Er_{0,01}WO_4$  foram preparadas três soluções distintas, todas elas mantidas sob agitação magnética:  $5,0 \times 10^{-3}$  mol de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  foram misturados a 40 mL de água deionizada em um béquer A; enquanto em um béquer B,  $2,5 \times 10^{-5}$  mol de  $Er_2O_3$  foram misturados a 10 mL de água deionizada. Em seguida, foram adicionadas algumas gotas de ácido clorídrico concentrado, HCl (Vetec), sob aquecimento brando ( $\sim 60$  °C), com o intuito de libertar em solução os íons  $Er^{3+}$  do óxido. Em um béquer C, foram dissolvidos 5,0 mmol de  $NaWO_4 \cdot 2H_2O$  em 50 mL de água. Adicionou-se a solução do béquer B ao béquer A, e por fim, ao béquer A, foi adicionada a solução do béquer C, obtendo-se os cristais de  $Ba_{0,99}Er_{0,01}WO_4$ . Os precipitados obtidos (puro e dopado) foram lavados com água deionizada e acetona e centrifugados continuamente e colocados para secar em estufa a 60 °C por 24 h, para remoção da água. Em seguida, sucedeu-se a etapa de caracterização.

### 3.2 Caracterização dos fotocatalisadores

Para a caracterização química dos catalisadores sintetizados foi utilizada inicialmente a técnica de difração de raios-X em difratômetro para amostras policristalinas, Modelo XPert Pro MPD – PANalytical (tensão = 40 kV; corrente: 10 mA). Os ensaios foram realizados no intervalo angular de 10 a 100° e passo de varredura de  $0,013^\circ \text{ min}^{-1}$ . A radiação utilizada foi  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$ ), utilizando-se filtro de níquel e monocromador. Para análise morfológica dos pós nanoestruturados, além do mapeamento dos elementos presentes, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão por efeito de campo (FEG-SEM) foi realizada em um TM3000, Hitachi, operado a 15 kV. As amostras foram depositadas e fixadas ao porta-amostra com uma fita de carbono de alta pureza.

### 3.3 Experimentos de fotocatalise

Os ensaios de fotocatalise foram executados utilizando a infraestrutura do *Campus Araguaína* do IFTO. O corante azul de metileno (AM) foi utilizado como modelo experimental para investigar a eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados. Inicialmente foi preparada uma solução-estoque de AM (Vetec) na concentração de 10 g/L e foram realizadas diluições seriadas em triplicata, obtendo-se cinco pontos de concentrações 1, 3, 5, 7 e 9 ppm. As absorvâncias das soluções foram medidas utilizando um Espectrofotômetro manual (Nova 2000), para o comprimento de onda de 664 nm, e os resultados registrados em uma curva de calibração.

Cerca de 50 mL de solução de cerca de 8 ppm do corante azul de metileno foi mantido sob agitação e a esta solução foram adicionados 100 mg de cada fotocatalisador (em dias distintos). A fim de estabelecer equilíbrios de adsorção e dessorção entre o catalisador e o corante, estes mantiveram-se no escuro sob agitação por 1 h. Após este período, a partir das 11 h da manhã, iniciou o período de exposição do sistema à luz solar. A cada 30 minutos, uma alíquota da solução de cerca de 3 mL foi

retirada e medida, tomando-se os cuidados necessários para que o catalisador não fosse pipetado na cubeta e interferisse nas medidas de absorvância. As medidas estenderam-se de 30 em 30 minutos com intervalos de 5 minutos para que houvesse a precipitação do catalisador e encerrou-se com 210 minutos em virtude da redução da intensidade da irradiação solar.

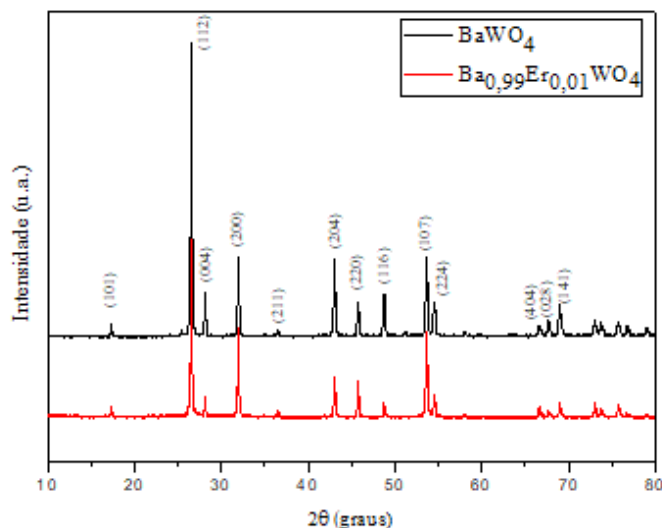
Os resultados das concentrações relativas do corante com o tempo foram normalizadas dividindo-se a concentração final de corante no tempo  $t$ , concentração  $C_0$  de corante no tempo  $t_0$ , isto é,  $C/C_0$ . A fim de calcular o percentual de descoloração ou de remoção de corante em cada tempo, foi empregada a seguinte relação:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de investigar a estrutura cristalina dos pós cerâmicos sintetizados, as amostras de  $\text{BaWO}_4$  e  $\text{Ba}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{WO}_4$  foram caracterizadas por difração de raios-X pelo método do pó. A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras, que não apresentaram fases secundárias, e indicando, portanto, a formação de uma única fase cristalina.

**Figura 1 – Difratogramas de raios-X das amostras de  $\text{BaWO}_4$  e  $\text{Ba}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{WO}_4$ .**

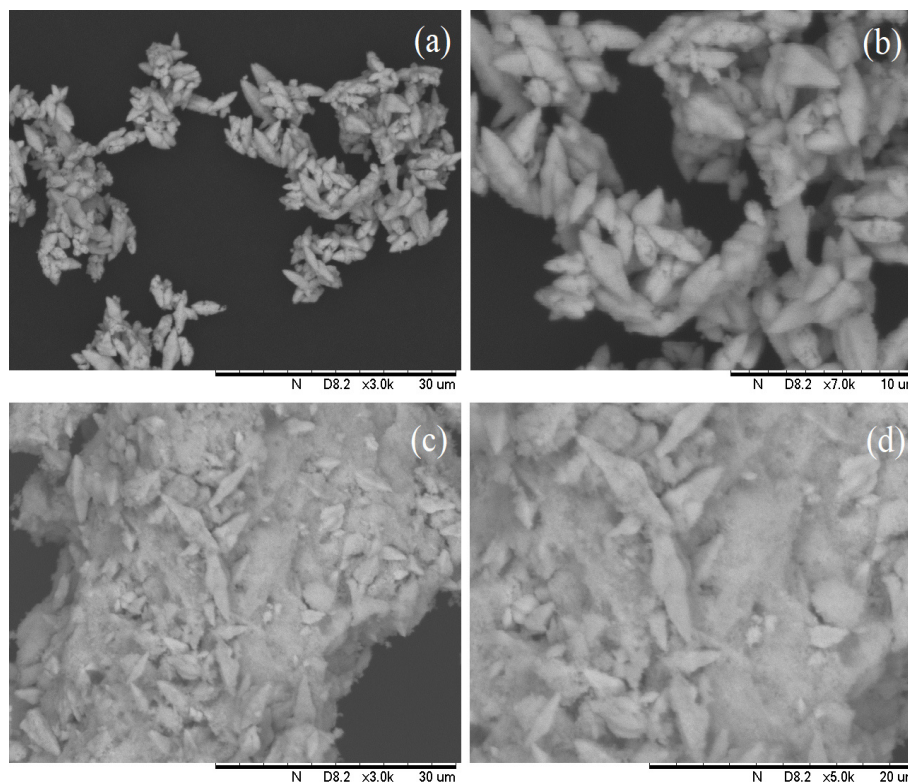


Fonte: Autoria própria (2019).

A identificação dos picos foi realizada com base nos arquivos ICSD por meio do programa X'Pert HighScore Plus (Versão 2.0.1 *Windows*). Foi verificado que as amostras pertencem à estrutura tetragonal do tipo *scheelita*, grupo espacial  $I4_1/a$ , arquivo ICSD 155511. O pico de maior intensidade foi observado entre 25 e 30° ( $2\theta$ ) e está relacionado ao plano cristalográfico (112).

A morfologia das amostras foi investigada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias dos pós-cerâmicos obtidos neste trabalho são mostradas na Figura 2 (a-d).

**Figura 2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de  $\text{BaWO}_4$  (a) e (b) e para as amostras de  $\text{Ba}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{WO}_4$  (c) e (d).**

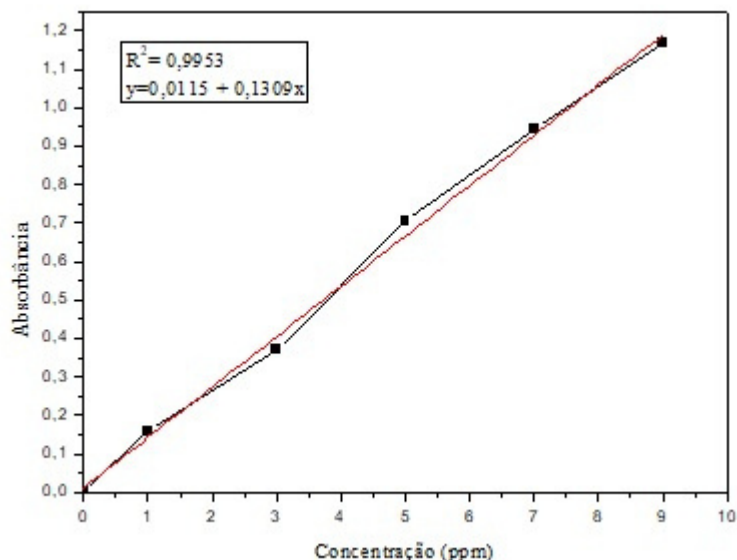


Fonte: Autoria própria (2019).

Para os pós de  $\text{BaWO}_4$ , Figura 2(a) e 2(b), foram identificadas partículas octaédricas irregulares semelhantes a grãos de arroz conforme anteriormente discutido por Sousa *et al.* (2015). Entretanto, quando analisadas as amostras dopadas com íons  $\text{Er}^{3+}$ , foi constatada uma redução da cristalinidade do material em relação ao  $\text{BaWO}_4$  puro além de distribuição granulométrica irregular, Figuras 2(c) e 2(d). A diminuição da cristalinidade do material e, conseqüentemente, a redução de sua área superficial desfavorecem as propriedades catalíticas do material.

O azul de metileno (AM) foi o corante utilizado como modelo para investigar a eficiência fotocatalítica de  $\text{BaWO}_4$  e  $\text{Ba}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{WO}_4$  sob irradiação solar direta. Na presença de água, o AM, que é um corante catiônico, libera íons  $\text{AM}^+$  que absorvem luz na região do visível entre 500 e 700 nm. Previamente aos experimentos de fotodegradação, foi construída uma curva de calibração analítica para o corante azul de metileno, a qual é mostrada na Figura 3. A curva apresentou um  $R^2$  satisfatório para a determinação quantitativa de corante, como mostrado na Figura.

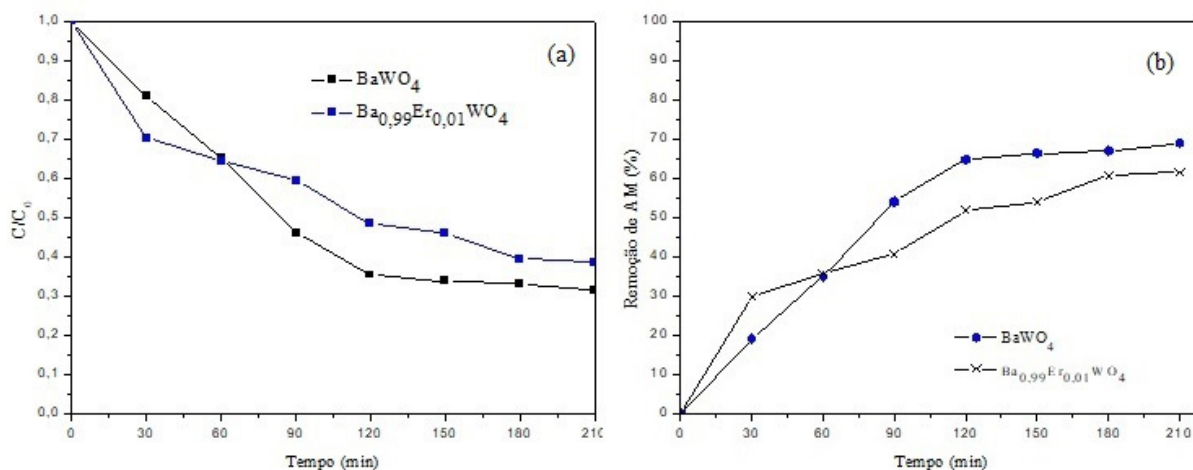
**Figura 3 - Curva analítica de calibração obtida para o azul de metileno utilizando a técnica de Espectrofotometria na região do UV-vis, comprimento de onda, 664 nm.**



Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 4(a) apresenta o efeito do tempo de irradiação solar sobre as mudanças de concentração do corante na presença de cada fotocatalisador. Observa-se uma maior eficiência catalítica de  $\text{Ba}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{WO}_4$  nos primeiros 60 minutos do experimento. Após 60 minutos, o  $\text{BaWO}_4$  apresenta maior atividade na degradação do AM. Este fato pode ser justificado ao analisar a morfologia dos pós cerâmicos pela técnica de MEV, em que foi constatado que a inserção de íons  $\text{Er}^{3+}$  reduziu a cristalinidade e área superficial do catalisador, o que contribui para redução de sua eficiência na presença de luz solar. Verifica-se pela análise da Figura 4(b), que após 210 minutos de exposição, o percentual de remoção de AM utilizando  $\text{BaWO}_4$  como catalisador foi de 68,8% enquanto utilizando  $\text{Ba}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{WO}_4$  foi de 61,5%.

**Figura 4 - (a) Mudanças de concentração (C0/C) do corante azul de metileno como função do tempo de irradiação solar na presença dos fotocatalisadores BaWO<sub>4</sub> e Ba<sub>0,99</sub>Er<sub>0,01</sub>WO<sub>4</sub> (concentração inicial do corante: 5 ppm). (b) Remoção percentual do corante azul de metileno durante 210 minutos de exposição à luz solar na presença dos fotocatalisadores BaWO<sub>4</sub> e Ba<sub>0,99</sub>Er<sub>0,01</sub>WO<sub>4</sub>.**



Fonte: Autoria própria (2019).

Desse modo, o potencial fotocatalítico de BaWO<sub>4</sub> foi considerado mais promissor em relação ao Ba<sub>0,99</sub>Er<sub>0,01</sub>WO<sub>4</sub> para utilização na degradação de corantes presentes em efluentes de indústrias têxteis, podendo ser considerado um método eficaz pelo baixo custo dos precursores, além de reduzido tempo, condições ambientais de síntese e uso de uma fonte abundante de energia: a luz solar.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse estudo, a eficiência fotocatalítica de pós cerâmicos nanoestruturados (BaWO<sub>4</sub> e Ba<sub>0,99</sub>Er<sub>0,01</sub>WO<sub>4</sub>) foi avaliada a partir da degradação de azul de metileno sob irradiação solar por até 210 minutos. Foi investigado o efeito da variação do catalisador e os experimentos demonstraram resultados promissores, sobretudo para o BaWO<sub>4</sub> com remoção máxima de 68,8%. As análises dos materiais pela técnica de difração de Raios-X indicaram que estes apresentaram estrutura tetragonal do tipo *scheelita*, sem a presença de fases deletérias, mesmo após a introdução dos íons Er<sup>3+</sup>. As análises por MEV revelaram que os pós cerâmicos dopados com érbio apresentaram alterações na morfologia, principalmente redução da cristalinidade, interferindo, portanto, em sua atividade fotocatalítica.

Para trabalhos posteriores pretende-se investigar o efeito da variação de concentração de érbio sobre a estrutura do BaWO<sub>4</sub> e sobre suas propriedades fotocatalíticas, assim como o efeito de outros íons terras-raras, a variação da concentração e natureza do catalisador e do corante e do pH do meio, a fim de otimizar as condições necessárias para a fotodegradação de resíduos e desse modo, melhorar a eficiência do método.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, É. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes.** 2017.
- BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; D'OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I. **Materiais SiO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub> para a Degradação Fotocatalítica De Diuron.** Química Nova, v. 34, n. 8, p.1343-1348, 2011.
- GOEL, P.; MITTAL, R.; CHAPLOT, S. R. **High pressure phase transitions in barium tungstate.** Journal of Physics: Conferences Series, v. 377, 2012.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Quím. Nova, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- NOGUEIRA, R. F.P; JARDIN, W. F., **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova, v. 21, p. 69-72. 1998.
- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes Têxteis: Uma Revisão.** HOLOS, Volume 5, p. 98- 106, 2013.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. **Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide.** Environ. Sci. Technol, v.17, p. 628-631, 1983.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. **Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water.** Journal of Catalysis, v. 82, p. 404-417, 1983.
- SOUSA, R. B.; NASCIMENTO, V. A., MATOS, J. M. E.; LIMA C. L.; SANTOS, C. M., SANTOS, M. R. M. C. **Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio.** Cerâmica, v.61, p. 224-235, 2015.
- TYAGI, M.; SABHARWAL, S. C. **Luminescence properties of BaWO<sub>4</sub> single crystal.** Journal of Luminescence, v. 128, p. 1528, 2008.
- WANG, X.; XU, H.; WANG, H.; YAN, H. **Morphology-controlled BaWO<sub>4</sub> powders via a template free precipitation technique.** Journal of Crystal Growth, v. 284, p. 254-261, 2005.