

Estudo das propriedades fotocatalíticas do Ag_2CrO_4 na degradação do corante azul de metileno

Maria Tereza Fabbro^{1,2}, Vinícius Mateus F. e Santos², Felipe M. Yamamoto¹, Luís Presley Serejo dos Santos³, Jorge Tadao Matsushima⁴, Maurício Ribeiro Baldan¹

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Aluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

²Instituto Federal de São Paulo, Campus SJC, São José dos Campos, SP, Brasil

³Universidade Federal de São Paulo, Campus SJC, São José dos Campos, SP, Brasil

⁴FATEC de SJC – Professor Jessen Vidal, São José dos Campos, SP, Brasil

mariaterezafabbro@gmail.com

Resumo. *Materiais à base de óxido de cromo têm despertado o interesse de muitos pesquisadores por causa de suas aplicações tecnológicas em diversas áreas como na indústria de pigmentos, passividade corrosiva, materiais para bateria de íon-lítio, bem como nos processos fotocatalíticos. Portanto, o objetivo deste estudo foi a síntese do Ag_2CrO_4 utilizando o método hidrotérmico convencional a 120 °C por 1 horas. A estrutura, composição de fases e morfologia foram investigadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). O processo fotocatalítico foi realizado utilizando como fonte a luz visível na degradação do corante sintético azul de metileno, onde a eficiência de degradação foi de 99,3% em apenas 45 min de exposição na luz visível e de 100% em 60 minutos.*

Palavras-chave: Ag_2CrO_4 , síntese hidrotérmica, processo fotocatalítico.

1. Introdução

A poluição da água é um problema sério que ocorre amplamente em muitos países. Como a água é essencial para a vida, a descarga de águas residuais em recursos hídricos naturais tem um efeito adverso sobre os organismos aquáticos, animais e em humanos em contato com a água contaminada. A indústria têxtil é uma das maiores indústrias que produzem grande quantidade de efluentes. Alguns corantes são tóxicos e não biodegradáveis, portanto, o tratamento de efluentes é um processo muito importante para minimizar a toxicidade da água poluída antes do descarte na natureza.

Para tentar controlar esses problemas ambientais e diante das exigências das medidas corretivas, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)(CONAMA_N.430.2011, [s. d.]) dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes a fim de garantir ecossistemas saudáveis (CONAMA_N.430.2011, [s. d.]).

Essas exigências associadas à preocupação com as questões ambientais e saúde pública, tornam indispensáveis o desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas e economicamente viáveis para o tratamento de efluentes. Nesse sentido, os processos de oxidação avançados (POAs) têm despertado crescente interesse da comunidade científica, pois trata-se de uma estratégia eficaz frente à remediação e/ou redução dos impactos ambientais (MOREIRA et al., 2016).

Os POAs são largamente empregados no tratamento de águas residuais, apresentando elevada eficiência na remoção de poluentes orgânicos, principalmente os recalcitrantes, e a eficiência desse processo depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila (HO^\cdot). Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea é uma tecnologia ativa no processo de descontaminação ambiental.

A busca por novos catalisadores heterogêneos com propriedades e aplicações específicas tem favorecido o desenvolvimento no campo da ciência e tecnologia. Muitos fotocatalisadores à base de TiO_2 , ZnO e ZrO_2 tem sido usado para absorver e decompor poluentes (APPAVU; KANNAN; THIRIPURANTHAGAN, 2016). No entanto, esses materiais só respondem bem na região do UV que é apenas 4% de luz solar. Por isso, é tão importante prolongar a faixa de reação à luz dos fotocatalisadores para a região do visível. Inúmeros tipos de pesquisas, estão sendo combinados com fotocatalisadores ativos à luz do visível como é o caso do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (YASMEEN; ZADA; LIU, 2019), de metais como vanádio e cromo (BAO *et al.*, 2016) e óxidos metálicos (KUNCEWICZ *et al.*, 2011) para melhorar a eficiência fotocatalítica.

Neste trabalho, relatamos a síntese, caracterização e estudo das propriedades fotocatalíticas do Ag_2CrO_4 de preparados pelo método hidrotérmico convencional.

2. Metodologia

2.1 Síntese do Ag_2CrO_4

Microcristais de Ag_2CrO_4 foram sintetizados pelo método hidrotérmico convencional a 120°C por 1 horas, utilizando água como solvente. Primeiro, 1 mmol de cromato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; pureza de 99,5%, Alfa Aesar) foi dissolvido em 35 ml de água (solução 1). Separadamente, 1 mmol de nitrato de prata (AgNO_3 ; pureza de 99,8%, Sigma-Aldrich) foi dissolvido em 35 mL de água (solução 2). A solução 2 foi adicionada gota a gota à solução 1 sob agitação magnética vigorosa à temperatura ambiente durante 30 minutos. A solução resultante foi transferida para um vaso de Teflon e colocada em um sistema hidrotérmico convencional a 120°C por 1 hora. Os precipitados foram coletados por centrifugação, lavados várias vezes com água deionizada e etanol e secos a 60°C por 8 horas.

2.2 Caracterizações

As amostras de microcristais de Ag_2CrO_4 foram estruturalmente caracterizadas por XRD usando um difratômetro de DRX / Ultima IV (Rigaku) com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa 2θ de $10 - 70^\circ$ e passo angular de $0,02^\circ$. A morfologia e o tamanho das estruturas

dos microcristais de Ag_2CrO_4 foram determinados por MEV (Mira3-Tescan), operando em 10 kV (modelo Tecnai G2TF20, FEI).

2.3 Estudo da Atividade Fotocatalítica

Estudos da fotocatalise para a degradação do corante azul de metileno (MB) com fórmula molecular $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}]$ (99,5 % DE PUREZA, Neon) em solução aquosa sob luz visível (luz solar) foi realizado utilizando 0,1 g do fotocatalisador adicionando 100 mL da solução do corante MB (concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sob agitação magnética. Antes da irradiação da luz solar, a mistura foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente no escuro para realizar a absorção saturada e homogênea da suspensão. Para efeito de comparação, foram realizados os mesmos experimentos nas mesmas condições com amostras sem o catalisador. Durante a exposição à irradiação solar, 2 mL da suspensão foram removidos em intervalos de tempo de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos. As alíquotas removidas foram centrifugadas a 8000 rpm por 5 minutos para remover os cristais suspensos. Finalmente, as bandas de absorção de cada alíquota de corante foram monitoradas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (UV-2600 Shimadzu) no comprimento de onda máximo de 553 nm. A eficiência de reutilização do catalisador foi avaliada reciclando a amostras em condições semelhantes por 3 ciclos.

3. Resultados e Discussão

Os microcristais de Ag_2CrO_4 sintetizados pelo método hidrotérmico convencional em 120°C por 1 hora foi caracterizado pela difração de Raios-X, o difratograma é apresentado na figura 1. De acordo com o resultado obtido, observa-se a presença dos picos em concordância Inorganic Crystal Structure Database ICDS n° 16298, com estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$, sem a presença de fase deletéria. Além disso, os picos bem definidos são indicativos de ordem estrutural de longo alcance e um alto nível de cristalinidade.

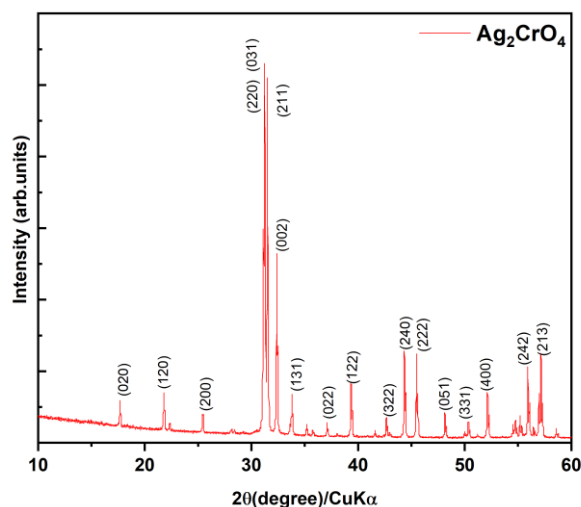


Figura 1. Difratoogramas do Ag_2CrO_4 sintetizado pelo método hidrotérmico convencional a 120°C por 1 hora.

A imagem MEV-FEG do Ag_2CrO_4 é mostrado na figura 2. Podemos observar que o cromato de prata é composto por um grande número de particulados com geometria esférica parcialmente uniformes conforme relatados por Fabbro e colaboradores (FABBRO *et al.*, 2016).

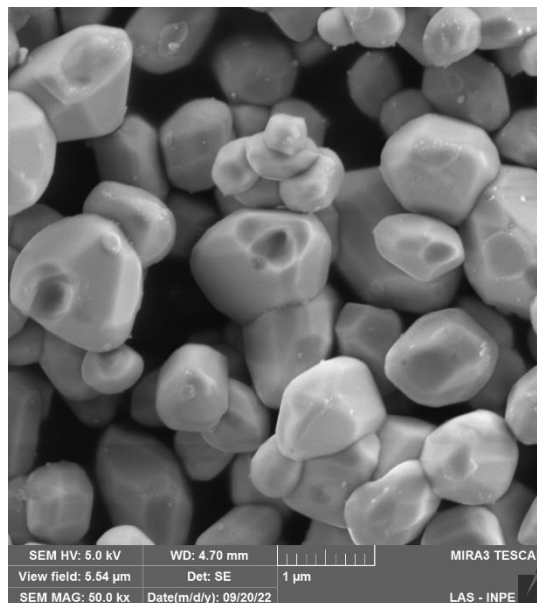


Figura 2. Micrografias de MEV-FEG do Ag_2CrO_4 a 120°C por 1 h.

A eficiência fotocatalítica da amostra sintetizada foi investigada estudando a fotodegradação de uma solução do corante azul de metileno (MB). Como os corantes orgânicos também têm uma pequena capacidade de degradar na presença da luz solar, a fotodegradação do corante MB sem o catalisador também foi realizado para mostrar a possibilidade de degradação. A absorvância da solução MB foi progressivamente reduzida na irradiação da luz solar em presença do fotocatalisador sintetizado. A degradação do corante MB foi de 99,3% em apenas 45 min de exposição na luz solar e de 100% em 60 minutos, como podemos observar na figura 3a e estando esses resultados de acordo com a literatura (GEORGE, 2022). Pode-se observar na figura 3b, que na ausência do fotocatalisador estudado, a eficiência na degradação do corante puro é bem baixa. Assim, a eficiência na fotodegradação do corante MB pode ser atribuída à forte atividade foto-oxidativa intrínseca do Ag_2CrO_4 . O mecanismo de investigação do material estudado, sugere que a irradiação da luz solar no Ag_2CrO_4 gera radicais hidroxila que são os principais responsáveis pela foto-oxidação do corante MB na banda de valência do material. A figura 3c mostra que no primeiro ciclo de reuso não houve diminuição significativa no desempenho do catalisador durante o processo de degradação do corante MB. No entanto, após dois ciclos, observamos que houve uma

mudança na evolução fotocatalítica do catalisador utilizado, pois ocorreu uma perda significativa de massa do catalisador de Ag_2CrO_4 o que pode ter influenciado nos resultados.

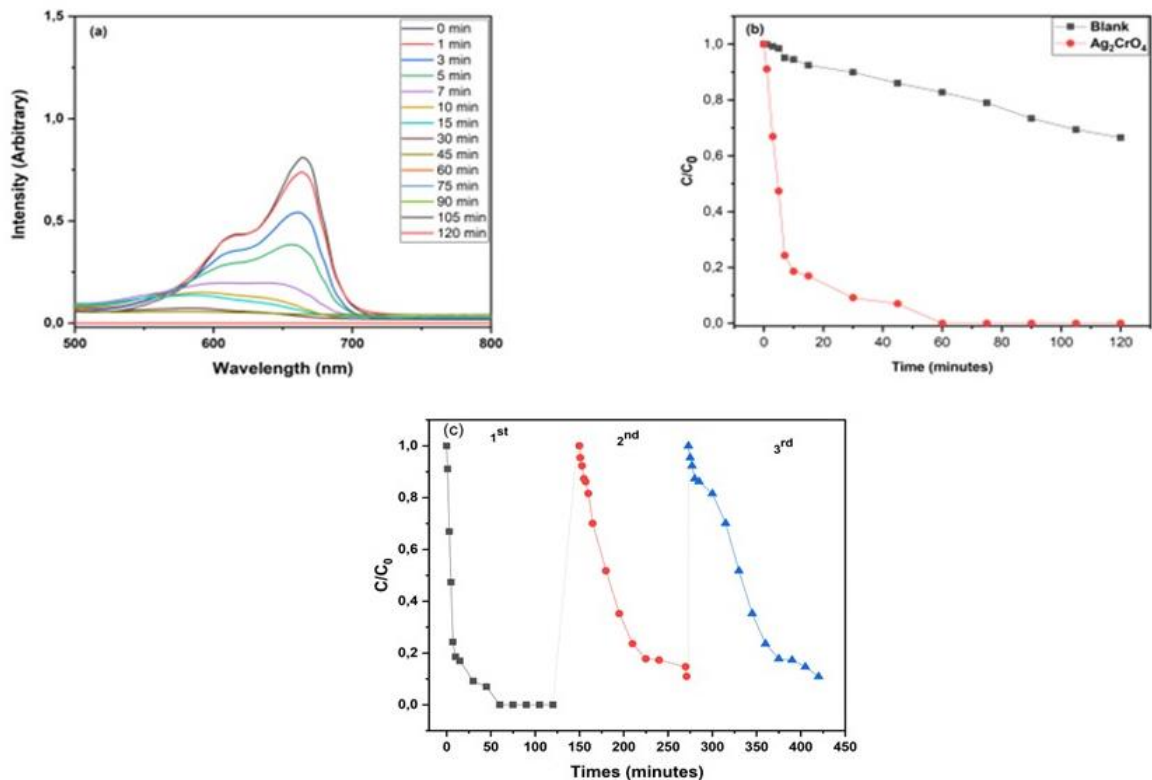


Figura 3. (a) Evolução dos espectros de absorção UV-Vis após 120 minutos de exposição para a degradação do corante MB pelo Ag_2CrO_4 ; (b) Variação da degradação da solução do corante MB com Ag_2CrO_4 e sem o catalisador em função do tempo sob radiação de luz solar. (c) Reuso do fotocatalisador Ag_2CrO_4 degradação fotocatalítica da solução do corante MB.

4. Conclusão

Neste trabalho, relatamos os resultados experimentais da síntese do material Ag_2CrO_4 obtido pelo método hidrotermal convencional. O difratograma de DRX não apresenta fase deletéria, demonstrando uma estrutura ordenada de longo alcance e um alto nível de cristalinidade. Uma morfologia com particulados esféricos, relativamente uniforme, foi observada através da imagem de MEV-FEG. O material apresentou uma excelente atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível para a degradação do corante azul de metileno, onde a eficiência de degradação foi de 99,3% em apenas 45 min de exposição na luz visível e de 100% em 60 minutos. Além disso, o Ag_2CrO_4 mostrou que suas propriedades fotocatalíticas são mantidas

mesmo após o uso em um ciclo, o que demonstra a boa eficiência fotocatalítica do material estudado.

***Agradecimentos:** Os autores agradecem o apoio das seguintes instituições de fomento à pesquisa: Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP/N° 01.16.0076-00) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Brasil – Código de Financiamento 001. Ao INPE pela infraestrutura fornecida, ao IFSP – Campus SJC e a ICT – UNIFESP.*

Referências

APPAVU, Brindha; KANNAN, Kathiravan; THIRIPURANTHAGAN, Sivakumar. Enhanced visible light photocatalytic activities of template free mesoporous nitrogen doped reduced graphene oxide/titania composite catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 36, p. 184–193, 25 Apr. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.042>.

BAO, Nan; YIN, Ze; ZHANG, Qingzhe; HE, Sui; HU, Xinde; MIAO, Xinhan. Synthesis of flower-like monoclinic BiVO₄/surface rough TiO₂ ceramic fiber with heterostructures and its photocatalytic property. **Ceramics International**, vol. 42, no. 1, p. 1791–1800, 1 Jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.142>.

CONAMA_N.430.2011. [s. d.] .

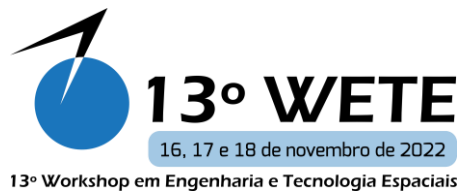
FABBRO, Maria T.; GRACIA, Lourdes; SILVA, Gabriela S.; SANTOS, Luís P.S.; ANDRÉS, Juan; CORDONCILLO, Eloisa; LONGO, E. Understanding the formation and growth of Ag nanoparticles on silver chromate induced by electron irradiation in electron microscope: A combined experimental and theoretical study. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 239, p. 220–227, 1 Jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.050>.

GEORGE, P P. **Improved Photodegradation of Methylene Blue and Rhodamine B by Novel One Step Prepared Ag₂CrO₄ Nanocatalyst under Sunlight Irradiation.** [S. l.: s. n.], 2022.

KUNCEWICZ, Joanna; ZBEK, Przemysław; STOCHEL, Grayna; STASICKA, Zofia; MACYK, Wojciech. Visible light driven photocatalysis in chromate(VI)/TiO₂ systems - Improving stability of the photocatalyst. **Catalysis Today**, vol. 161, no. 1, p. 78–83, 17 Mar. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.075>.

MOREIRA, Francisca C.; SOLER, J.; FONSECA, Amélia; SARAIVA, Isabel; BOAVENTURA, Rui A.R.; BRILLAS, Enric; VILAR, Vítor J.P. Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of operational variables. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 182, p. 161–171, 1 Mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.014>.

YASMEEN, Humaira; ZADA, Amir; LIU, Shouxin. Dye loaded MnO₂ and chlorine intercalated g-C₃N₄ coupling impart enhanced visible light photoactivities for pollutants



degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 380, 1 Jul. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111867>.