

OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE OXIBROMETO DE BISMUTO COM EMPREGO DE AMINOÁCIDOS E SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

ANDRIELY KÁSSIA VERDE FERNANDES^{1*}; CÁRITAS DE JESUS SILVA MENDONÇA²; MÁRCIO AURÉLIO PINHEIRO ALMEIDA³

¹Discente do curso Engenharia Civil, UFMA, São Luís-MA, drika_kassia97@hotmail.com;

²Pesquisador, Departamento de Química, UFMA, São Luís-MA, caritasflordelotus@gmail.com

³Docente do Curso de Ciência e Tecnologia, UFMA, São Luís-MA, almeida.pinheiroa@gmail.com

Apresentado no
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2018
21 a 24 de agosto de 2018 – Maceió-AL, Brasil

RESUMO: A utilização de oxibrometo de bismuto tem sido bastante investigada em processos fotocatalíticos para possíveis aplicações ambientais, em especial, para descontaminação de ambientes aquáticos. O presente trabalho teve como objetivo obter nanoestruturas de BiOBr em meio solução de aminoácidos e investigar a influência destes nas propriedades fotocatalíticas dos compostos sintetizados. O método hidrotermal assistido por micro-ondas foi usado como rota de sínteses em meio soluções de fenilalanina, glicina e triptofano. As caracterizações dos materiais foram realizadas por difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância difusa e microscopia eletrônica de varredura. Para os ensaios de fotodegradação, o corante Rodamina B (RhB) foi utilizado como modelo de poluente. Estes ensaios demonstraram que os compostos obtidos em solução de fenilalanina e glicina apresentaram as melhores taxas de degradação (99% e 97%, respectivamente) em aproximadamente 30 min quando comparado com o BiOBr padrão, o qual degradou 81% nas mesmas condições.

PALAVRAS-CHAVE: Oxibrometo de bismuto, fotocatalise, aminoácidos.

OBTAINING NANOSTRUCTURES OF BISMUTH OXYBROMIDE USING AMINOACIDS AND THEIR PHOTOCATALYTICAL PROPERTIES

ABSTRACT: The use of bismuth oxybromide has been quite investigated in photocatalytic processes for possible environmental applications, especially for decontamination of aquatic environments. The present work aimed to obtain BiOBr nanostructures in amino acid solution and to investigate the influence on the photocatalytic properties of the synthesized compounds. The microwave-assisted hydrothermal method was used as a route of synthesis in solutions of phenylalanine, glycine and tryptophan. The characterization of the materials was performed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy and scanning electron microscopy. For the photodegradation tests the rhodamine B dye (RhB) was used as pollutant model. These tests demonstrated that the compounds obtained in solution of phenylalanine and glycine had the best degradation rates (99% and 97%, respectively) in approximately 30 min when compared to the standard BiOBr, which degraded 81% in the same conditions.

KEYWORDS: Bismuth oxybromide, photocatalysis, amino acids.

INTRODUÇÃO

Nos processos industriais são gerados uma série de resíduos nocivos os quais promovem a contaminação do solo, água e ar, por exemplo. Nesse sentido, o lançamento de efluentes em corpos d'água sem tratamento prévio adequado representa uma grande problemática ambiental e consiste em risco à saúde humana e prejuízo ao ambiente (Peralta-Zamora et al., 1997). As indústrias que fazem uso de corantes, por exemplo, são responsáveis por um grande volume de efluentes contendo várias substâncias que apresentam alto índice de toxicidade e resistência aos métodos tradicionais de tratamento. A presença de corantes no meio aquático promove o desequilíbrio dos ciclos biológicos dos

seres presentes nesse ambiente, além dos efeitos cancerígenos e/ou mutagênicos associados a esses compostos (Marcelino et al., 2013).

Dessa forma, muitos estudos têm sido realizados a fim de desenvolver métodos capazes de reduzir o volume e efeitos nocivos dos contaminantes. Dentre as metodologias propostas, destaca-se a fotocatalise heterogênea que consiste na ativação de semicondutores através da luz artificial ou natural para formação de espécies radicalares, por meio de reações redox, capazes de promover a degradação de substâncias recalcitrantes (Ahmad et al., 2016). Contudo, a utilização desse método está condicionada às características químicas, ópticas e catalíticas dos materiais, como fotoestabilidade (não propenso a fotocorrosão), estabilidade química e biológica, fotoatividade, sendo capaz de ser excitado por irradiação na faixa do visível e/ou UV próximo, área superficial e taxa de recombinação (Bhatkhabde et al., 2002).

Dentre os diferentes fotocatalisadores estudados pela comunidade científica, o BiOBr tem atraído bastante atenção devido as propriedades ópticas que apresenta e possibilidade de aplicação em escala industrial em procedimentos de descontaminação (Ahmad et al., 2016). Contudo, ainda são necessários aperfeiçoamentos que permitam suas aplicações práticas em grande escala. Portanto, este trabalho propôs a investigação da influência de mudanças estruturais ocasionadas por templates (aminoácidos) nas propriedades catalíticas de oxi-brometo de bismuto (BiOBr).

MATERIAL E MÉTODOS

Em uma típica reação, em um béquer de 250 mL com solução de aminoácido (fenilalanina (Phe), glicina (Gly) e triptofano (Trp)). foram adicionados 0,357 g (3,00 mmol) de brometo de potássio (KBr) e 1,455 g (3,00 mmol) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, e agitado por 30 min à temperatura ambiente. A suspensão remanescente foi transferida para um reator e processadas em um sistema micro-ondas à 160° C por 8 horas. Após o tempo de reação, o precipitado foi separado, lavados com água destilada para remoção de impurezas e colocados em uma estufa à 60° C por 5 horas para remover umidade.

A cristalinidade das amostras foi investigada por difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro de Raios X da Bruker modelo D8 Advance com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ (40 kV e 150 mA) nos intervalos 2θ de 5° à 75°, com velocidade de varredura de 0,02°/min. Os difratogramas experimentais foram comparados com os padrões de difração em um banco de dados compilados pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*).

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas utilizando-se um espectrômetro da marca Burker modelo RFS 100, com laser de Nd-YAG com comprimento de 1064 nm como fonte de excitação, apresentando uma potência nominal de 100 mW.

Os espectros de UV-Vis foram adquiridos em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo UV-1800 na região entre 200 e 800 nm. Os espectros de reflectância difusa (DRS) foram adquiridos em um espectrofotômetro UV-Vis da marca NIR Cary, modelo 5G na região entre 300 e 800 nm. As análises da microestrutura dos compostos sintetizados foram investigadas por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um equipamento da marca Carl Zeiss, modelo Supra 35 – VP.

Para os ensaios fotocatalíticos, em um fotoreator com 100 mL de solução ($1,0 \times 10^{-5}$ mol/L) de RhB, foram adicionados 100 mg do fotocatalisador (BiOBr), deixado em agitação no escuro por 30 min para atingir o equilíbrio adsorção-dessorção, e então o sistema foi irradiado com luz UV-vis por 80 min. Alíquotas foram recolhidas no decorrer do experimento em vários intervalos de tempo e lidas em um UV-Vis (UV-vis Shimadzu modelo 18000). A degradação foi acompanhada pela redução da banda de absorção

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os padrões DRX para os compostos sintetizados. A partir do gráfico, observamos que todos os picos dos padrões de difração podem ser indexados para fase tetragonal de BiOBr (JCPDS N° 70-0348), conforme dados da literatura, não sendo detectadas impurezas, o que sugere que o BiOBr pode ser preparado em todas as três soluções de aminoácidos sem alteração de fase. Ainda, os picos de difração são nítidos e intensos, o que indica uma boa cristalinidade.

A Figura 2 mostra os espectros Raman para compostos de BiOBr sintetizados. A banda forte caracterizada pelo pico bem definido em cerca de $108,66 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao modo de estiramento Bi-Br interno (A_{1g}), enquanto que o modo vibracional observado em cerca de $158,35 \text{ cm}^{-1}$ pode ser

atribuído ao estiramento Bi-Br interno (E_g). A banda que aparece em $87,81\text{ cm}^{-1}$ é assumida como o modo de estiramento Bi-Br externo (A_{1g}). Além disso, observa-se uma faixa menos intensa com pico pouco definido em cerca de $382,66\text{ cm}^{-1}$ relacionada as bandas fracas geradas pelo movimento de átomos de oxigênio na rede cristalina (E_g/B_{1g}). Estes valores são coerentes com os relatados na literatura (Wang et al., 2016). Na Figura 2(d) é possível perceber um levantamento da “cauda” do espectro Raman para o composto sintetizado em Trp (0.03 M), o que pode estar relacionado a efeitos de luminescência (Rodrigues & Galzerani, 2012).

Figura 1. Difratomogramas de raios X para BiOBr sintetizados em (a) água, (b) Gly, (c) Phe e (d) Trp.

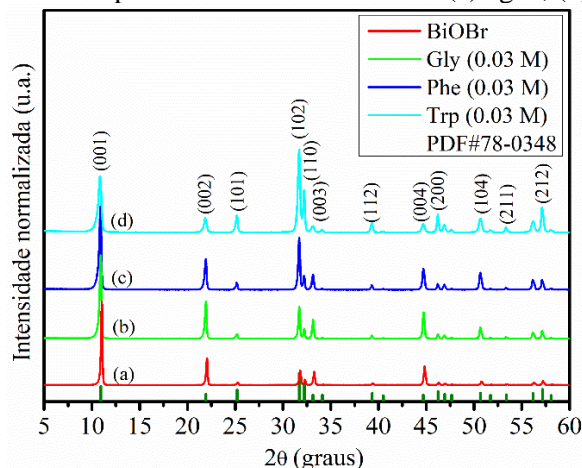
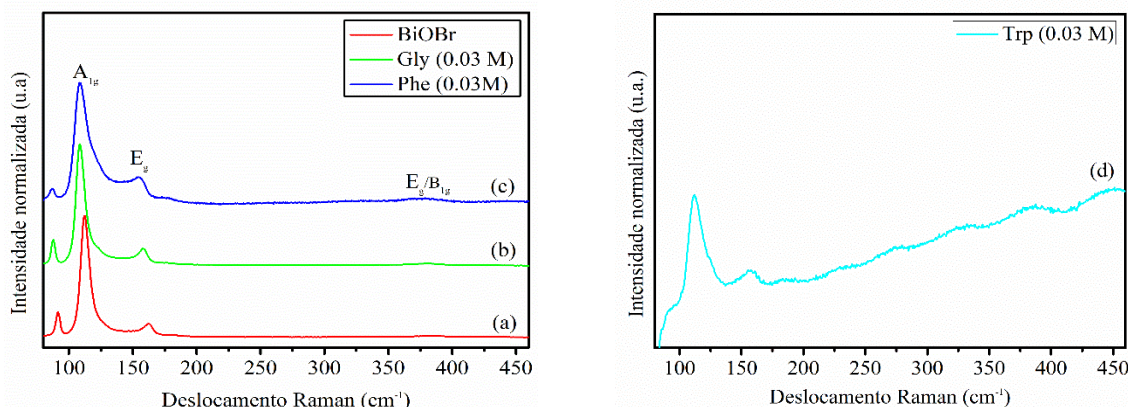


Figura 2. Espectro de Raman para BiOBr sintetizado em (a) água, (b) Gly, (c) Phe e (d) Trp.



Por meio da técnica de reflectância difusa, estimou-se as energias de band gap usando a função de Kubelka-Munk e considerando as transições para os compostos de BiOBr como sendo do tipo indireta. Os valores de band gap obtidos por extrapolação de reta são aproximadamente 2,61 eV, 2,72 eV e 2,88 eV para as amostras Trp, Gly e Phe, respectivamente (Figura 3). Observou-se que as sínteses de BiOBr em diferentes soluções de aminoácidos resultaram em compostos com valores de band gap inferior ao valor estimado para o composto obtido na ausência de aminoácido (BiOBr, 2.89 eV). Valores mais baixos de band gap implicam em menor energia necessária para a excitação do semicondutor. Além disso, os resultados indicam que todos os compostos sintetizados de BiOBr possuem faixa de *band gap* adequada para degradação do corante RhB por meio de processos fotocatalíticos sob irradiação de luz UV-visível.

As morfologias dos catalisadores BiOBr foram caracterizadas a partir de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme ilustradas na Figura 4. Pode-se ver que os compostos obtidos em solução de Phe (0.03 M) apresentaram morfologia lamelar em forma de nanoplacas, algumas com o formato retangular bem definido, com espessura variando de 3 nm a 9 nm (Figura 4 (a)). Para o composto de BiOBr obtido em solução de Gly (0.03 M), observa-se uma redução no tamanho das placas e estas possuem o formato mais arredondado, que pode ser observado na Figura

4 (b). Em relação aos compostos obtidos em solução de Trp (0.03 M), estes apresentaram uma morfologia semelhante ao composto de BiOBr em Phe (Figura 4 (c)).

Figura 3. Espectros de refletância difusa para BiOBr sintetizado em (a) água, (b) Gly, (c) Phe e (d) Trp.

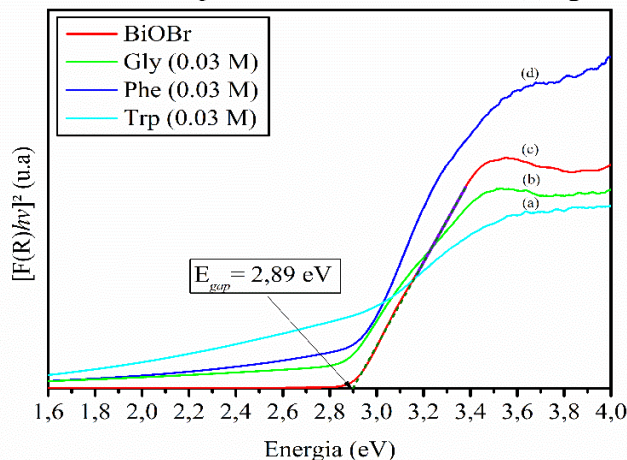
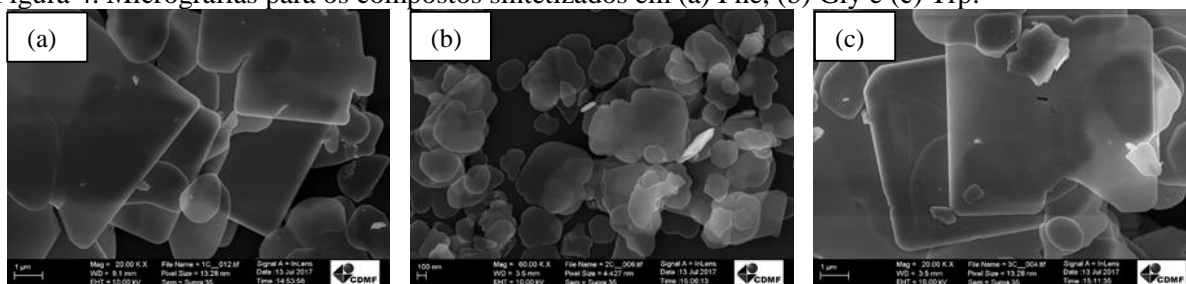


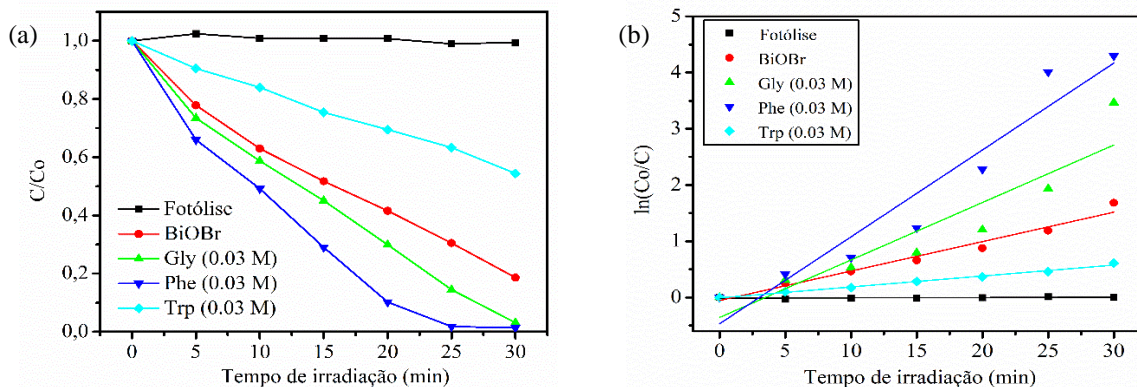
Figura 4. Micrografias para os compostos sintetizados em (a) Phe, (b) Gly e (c) Trp.



A atividade fotocatalítica dos compostos BiOBr foi investigada para degradação do corante RhB sob irradiação UV-Visível (370 nm – 420 nm). Considerou-se que a reação obedece a cinética de pseudoprimeira ordem.

Na Figura 5(a) são apresentados os perfis de concentração obtidos a partir de espectros de absorvância para degradação do RhB utilizando compostos de BiOBr no intervalo de 30 min. Verificou-se que o corante é estável sob irradiação de luz UV-Vis (350 nm – 420 nm), pois a concentração da solução permaneceu inalterada durante o tempo em que o experimento foi conduzido, na ausência do fotocatalisador (fotólise). No entanto, com a adição do fotocatalisador ao meio, foi possível perceber alteração nos perfis de concentração indicando que a degradação do corante é promovida pelo composto adicionado.

Figura 5. (a) Perfis de concentração e (b) Cinética de degradação fotocatalítica de RhB para compostos



Comparado com o BiOBr padrão, que apresentou taxa de degradação de cerca de 81% em 30 min, observamos que a amostra de BiOBr em solução de Phe (0.03 M) foi a que obteve melhor resultado com uma degradação de aproximadamente 99% do corante RhB para o mesmo intervalo de tempo, seguido pelo composto em Gly (0.03 M) com 97% de degradação. O composto Trp (0.03 M) obteve menor taxa de degradação em relação aos demais compostos analisados, cerca de 45 %. Assim, pode-se sugerir que um dos motivos para a diferença na atividade fotocatalítica desses compostos consiste na taxa de recombinação do par e^-/h^+ (elétron/lacuna), formado pela excitação do semicondutor, sendo menor para amostra de BiOBr sintetizada em solução Phe (0.03M) e maior para composto em solução Trp (0.03 M) resultando em maior e menor atividade fotocatalítica, respectivamente.

A Figura 5(b) ilustra o gráfico baseado no modelo de pseudoprimera ordem, apresentado anteriormente, para avaliar a cinética dos compostos sintetizados. Foram obtidos os valores para a constante de velocidade k , os quais seguem a ordem Phe > Gly > BiOBr > Trp, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes de velocidade de pseudoprimera ordem.

Compostos	k (min^{-1})	R^2
BiOBr	0,0524	0,9664
Phe	0,1547	0,9165
Gly	0,1023	0,8328
Trp	0,0195	0,9904

CONCLUSÃO

Os compostos BiOBr foram sintetizados por método solvotérmico com boa cristalinidade o que foi comprovado a partir das técnicas de DRX e espectroscopia Raman. As imagens de MEV revelam que os compostos apresentam estruturas semelhantes com observação de nanoestruturas retangulares, com exceção da amostra preparada com solução Gly em que se observou redução no tamanho da partícula. Observou-se ainda que, para as amostras preparadas em soluções de Phe (0.03 M) e Gly (0.03 M) houve melhoria no processo de fotocatalise em que estas apresentaram maiores taxas de degradação de 99 % e 97%, respectivamente. Em contraste, o composto de BiOBr preparado em solução de Trp mostrou-se menos ativos, com taxa de degradação de 45 %, o que pode estar relacionado ao processo de recombinação do par elétron/lacuna (e^-/h^+) que resulta na desativação do fotocatalisador.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão de bolsa de pesquisa ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS

- Ahmad, A.; Meng, X.; Yun, N.; Zhang, Z. Preparation of hierarchical BiOBr microspheres for visible light-induced photocatalytic detoxification and disinfection. *Journal of Nanomaterials*, v.2016, p.1-10, 2016.
- Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A. Photocatalytic degradation for environmental applications: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.77, n.1, p.102-116, 2002.
- Marcelino, R. B. P.; Frade, P. R.; Amorim, C. C.; Leão, M. M. D. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis. *Revista da Universidade Federal de Minas Gerais*, v.20, n.2, p.358-383, 2013.
- Peralta-Zamora, P.; Esposito, E.; Reyes, J.; Durán, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. *Química Nova*, v. 20, n.2, p.186-190, 1997.
- Rodrigues, A. de G.; Galzerani, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementariedades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.34, n.4, p.4309, 2012.
- Wang, X. J.; Zhao, Y.; Li, F. T.; Dou, L. J.; Li, Y. P.; Zhao, J.; Hao, Y. J. A chelation strategy for in-situ constructing surface oxygen vacancy on {001} facets exposed BiOBr nanosheets. *Scientific reports*, v.6, n.1, p 1-11, 2016.