

Estudo da eficiência fotocatalítica de α -AgVO₃ irradiados com feixes de elétrons

João Victor Bergamasco Gremaschi^{1*}, João Paulo de Campos da Costa¹, Márcio Daldin Teodoro¹, Josiane Carneiro Souza¹, Elson Longo¹

¹CDMF- Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais- Universidade Federal de São Carlos- São Carlos/SP

*jvictorgremschi@gmail.com

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – No decorrer dos últimos anos, com o aumento da população, quantidades cada vez maiores de cloridrato de ciprofloxacino monohidratado (CIP), um medicamento antibiótico usado para o tratamento de muitas infecções, tem sido encontrada nos corpos d'água, gerando impacto ambiental em todo o ecossistema. Nesse trabalho, relatamos a eficiência fotocatalítica de cristais de vanadato de prata AgVO₃ irradiados com feixes de elétrons em 40 kV e 80 kV por 2 minutos. Os padrões de DRX apresentaram a fase metaestável α -AgVO₃, com estrutura monoclínica e grupo espacial $C 1 2/c 1$ (15), as amostras irradiadas apresentaram padrões amorfizados, indicando a formação de nanopartículas de Ag metálica (Ag NPs). Os espectros de Raman e as imagens de MEV mostraram que a irradiação provocou o aumento na desordem estrutural dos materiais em médio-alcance e a diminuição da intensidade do espalhamento Raman, característico da formação de Ag NPs; e a coalescência das partículas geradas pela irradiação levou a formação de nanorods para as amostras irradiadas, respectivamente. As propriedades ópticas foram avaliadas pelos espectros de fotoluminescência (PL) que apresentaram uma banda larga na região de 400-950 nm, indicando as distorções associadas a rede cristalina da α -AgVO₃, a intensidade de PL é relacionada com a formação de Ag NPs. Os experimentos fotocatalíticos mostraram que a amostra irradiada em 80kV obteve 90 % de eficiência em 30 minutos na presença de luz UV, em comparação com a amostra não irradiada. Esse resultado é atribuído às distorções na rede cristalina da α -AgVO₃-80kV que provocaram a formação de sítios catalíticos mais efetivos para a fotocatalise da CIP. Assim, obtivemos resultados que claramente demonstram que cristais de α -AgVO₃ irradiados com feixes de elétrons tem potencial como fotocatalisadores para diversos micropoluentes

Palavras-chave: Vanadato de prata, fotocatalisador, irradiação por feixes de elétrons, cloridrato de ciprofloxacino monohidratado.

ABSTRACT – Over the last few years, with the increase in population, increasing amounts of ciprofloxacin hydrochloride monohydrate (CIP), an antibiotic drug used for the treatment of many infections, has been found in water bodies, causing environmental impact throughout the ecosystem. In this work, we report the photocatalytic efficiency of silver vanadate AgVO₃

crystals irradiated with electron beams at 40 kV and 80 kV for 2 minutes. The XRD patterns showed the metastable α -AgVO₃ phase, with a monoclinic structure and $C 1 2/c 1 (15)$ space group, the irradiated samples showed amorphous patterns, indicating the formation of metallic Ag nanoparticles (Ag NPs). The Raman spectra and the SEM images showed that irradiation caused an increase in the structural disorder of the medium-range materials and a decrease in the intensity of Raman scattering, characteristic of the formation of Ag NPs; and the coalescence of particles generated by irradiation leading to the formation of nanorods for the irradiated samples, respectively. The optical properties were evaluated by photoluminescence (PL) spectra that showed a broad band in the region of 400-950 nm, indicating the distortions associated with the α -AgVO₃ crystal lattice, the intensity of PL is related to the formation of Ag NPs. Photocatalytic experiments showed that the sample irradiated at 80kV achieved 90% efficiency in 30 minutes in the presence of UV light, compared to the non-irradiated sample. This result is attributed to distortions in the α -AgVO₃-80kV crystalline lattice that caused the formation of more effective catalytic sites for CIP photocatalysis. Thus, we obtained results that clearly demonstrate that α -AgVO₃ crystals irradiated with electron beams have potential as photocatalysts for several micropollutants.

Keywords: Silver vanadate, photocatalysis, irradiation.

Introdução

A fotocatalise apresenta-se como uma solução eficaz, sustentável e de baixo custo para a recuperação de águas contaminadas por poluentes orgânicos emergentes, como os fármacos. Esse processo avançado de oxidação utiliza materiais semicondutores para induzir reações de oxi-redução na superfície, levando à completa mineralização dos compostos nocivos e à formação de CO₂ e água ou de compostos menos prejudiciais (1). Para otimizar o processo de fotocatalise, a modificação da superfície dos fotocatalisadores é uma abordagem muito promissora. A irradiação por feixe de elétrons (EBI), comumente utilizada em estudos de caracterização estrutural por microscopia eletrônica, pode ser aplicada para a fabricação e funcionalização de compósitos avançados (2). Para garantir reprodutibilidade, foi desenvolvido um equipamento híbrido que controla diversos parâmetros entre eles o potencial de incidência do feixe de elétrons e também do tempo de irradiação na intenção de irradiar materiais a base de prata e obter materiais decorados com prata metálica (3). A partir disso, este estudo desenvolveu semicondutores de vanadato de prata irradiados por feixes de elétrons visando a fotocatalise da CIP. Esses materiais apresentam capacidade para tratar águas contaminadas através da descontaminação de poluentes orgânicos.

Experimental

As partículas de α -AgVO₃ foram obtidas pelo método de co-precipitação (CP), empregando o procedimento similar descrito por de Oliveira e colaboradores (4), seguida de uma reação sonoquímica, a partir dos precursores nitrato de

prata (AgNO₃, 99,8% de pureza, Cennabras) e metavanadato de amônio (NH₄VO₃, 99% de pureza, Synth). Inicialmente, 1mmol de AgNO₃ e 1mmol de NH₄VO₃ foram dissolvidos separadamente em 35 mL de água destilada em 25°C. A mistura das soluções foi submetida ao ultrassom de ponta com frequência contínua de 80% por um tempo de 30 minutos. Os precipitados foram lavados com água destilada e secos em estufa por 10h em 60 °C.

As partículas de α -AgVO₃ obtidas foram submetidas a um equipamento híbrido onde foram irradiadas por feixes de elétrons com 40 e 80 kV em um período de irradiação de 2 minutos, conforme relatado por da Costa, JP e colaboradores (3).

As análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas usando um difratômetro (Schimadzu - XRD 6100) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Padrões de difração de raios X foram adquiridos com passos de 0,02° e faixa angular de varredura entre 10° e 110°. Os espectros Raman foram coletados usando um espectrômetro iHR550 (Horiba Jobin Yvon), acoplado a um laser Ag ion (Melles Griot) operando em 633 nm e potência máxima de 200 mW e um microscópio de fibra na faixa de 100-1100 cm⁻¹. Os espectros PL foram registrados usando um laser (Cobolt / Zouk; $\lambda = 355 \text{ nm}$) com uma fonte de excitação focada em um ponto de 50 μm , com a luminescência sendo disperso por um espectrômetro de 20 cm e detectado por um dispositivo de carga acoplada de silício, respectivamente. As imagens de MEV foram realizadas por um microscópio eletrônico de varredura Supra 35- Zeiss, usando um potencial de 5kV em detector InLens.

A atividade fotocatalítica foi avaliada nos materiais de $\alpha\text{-AgVO}_3$ antes e após a irradiação em 40 kV e 80 kV frente a CIP (EMS, 99,8%, $\lambda = 276$ nm) sob irradiação UV em 30 minutos.. O experimento foi conduzido como segue: 0,05 g de fotocatalisador foi disperso em solução aquosa de CIP (10 ppm; pH $\cong$ 2; 50 mL) em banho de ultrassom. A suspensão foi transferida para um reator aberto com temperatura controlada em 20 °C. Antes da irradiação com luz UV, a suspensão foi agitada magneticamente no escuro por 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre o fotocatalisador e a CIP. A mistura foi então exposta à irradiação de luz UV usando 6 lâmpadas (Philips TL-D, 15W, 3.6 MW/cm²). sob constante agitação magnética. Nos intervalos regulares de 10 min foram coletadas alíquotas de 1 mL, as quais foram centrifugadas a 12.000 rpm em 60 s e adquiriu-se os espectros de absorção de UV-Vis por um espectrofotômetro V-660-JASCO.

Resultados e Discussão

Fig.1 mostra os padrões de difração de raios X das amostras antes e após a irradiação por feixe de elétrons. Os picos de difração das amostras obtidas foram atribuídos à fase $\alpha\text{-AgVO}_3$, com estrutura monoclinica (ICSD n° 50645), com grupo espacial $C 1 2/c 1 (15)$. (5)

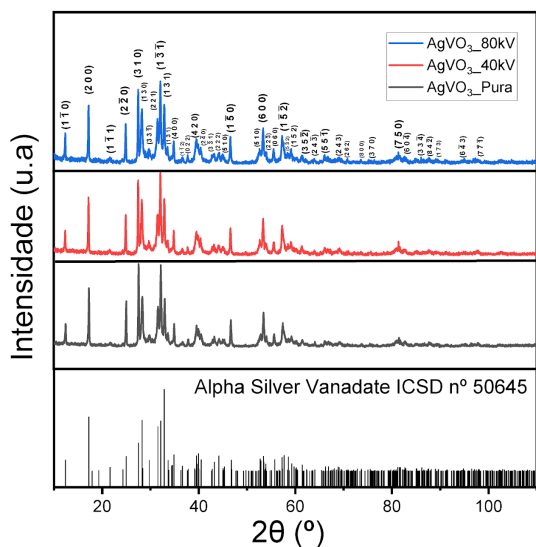


Figura 1. Difratogramas da AgVO_3 -Pura, AgVO_3 -40kV e AgVO_3 -80kV e padrão de DRX da fase $\alpha\text{-AgVO}_3$.

Interessante reportar que nos padrões de DRX das amostras irradiadas não foi possível indexar a fase correspondente à formação de NPs Ag. No entanto, pode-se observar uma certa amorfização destas amostras, em 28,20°, 29,75°, 31,51°, 32,01°, 32,92°, 33,50° e 34,83° nos

planos (1 3 0), (3 3 -1), (2 2 1), (1 -3 -1), (1 3 1), (1 3 1) e (4 0 0), respectivamente, indicando que houve uma redução da cristalinidade, indício da formação NPs Ag na superfície dos cristais de $\alpha\text{-AgVO}_3$.

A Fig. 2 mostra os espectros Raman experimentais do $\alpha\text{-AgVO}_3$ puro e irradiado em 40 e 80 kV normalizados. Os materiais de $\alpha\text{-AgVO}_3$ apresentam 30 modos ativos no Raman de acordo com a análise de teoria de grupos, expressada pela equação reduzida $\Gamma = (14A_g + 16B_g)$ (4). Os espectros experimentais exibiram nove modos Raman ativos, como os apresentados na Tabela 1. A banda mais forte em 912 cm⁻¹ decorrente de alongamento simétrico da ligação V-O-Ag ou O-V-O com modo A_g. A banda em 889 cm⁻¹ foi atribuída às vibrações de alongamento Ag-O-Ag, segundo modo B_g. A presença de V-O-V foi associada com as bandas aparecendo em 867, 614 cm⁻¹ e é relacionado ao alongamento assimétrico e modo A_g e 517 cm⁻¹ é relacionado ao modo Ag simétrico. Enquanto as bandas de 200 e 144 cm⁻¹ nos modos A_g e B_g foram relacionadas com V-O. Pode-se verificar que a redução da intensidade das bandas das amostras foi proporcional ao aumento do potencial aplicado na irradiação, em comparação com a amostra pura. Este comportamento corrobora com os resultados de DRX porque a redução de intensidade nos espectros Raman está diretamente relacionada com a amorfização decorrente da decoração das NPs Ag, o espalhamento Raman foi efetivado pelo fenômeno de ressonância plasmônica na superfície das partículas de $\alpha\text{-AgVO}_3$ (6). O aumento da desordem estrutural ao médio-alcance das amostras irradiadas pode ser verificada nas bandas principais que apresentaram maiores valores de largura a meia altura, em comparação com a AgVO_3 -Pura, conforme apresenta a Tabela 2.

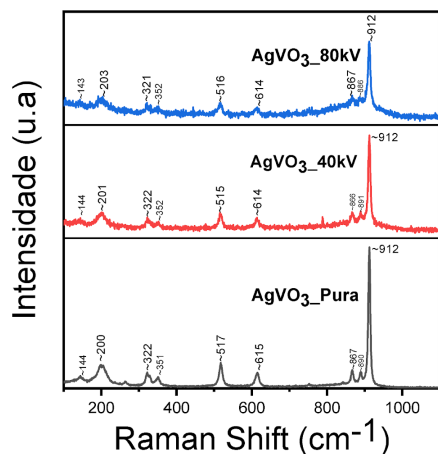


Figura 2. Raman das amostras com 30 minutos de ultrassom e irradiadas em 40 e 80 kV

Tabela 1: Raman experimental (A_g e B_g da α -AgVO₃ em que ν são a posição do modo fônon (cm⁻¹)

AgVO ₃ -Pura (atribuição) ν (cm ⁻¹)	AgVO ₃ -40 kV (atribuição) ν (cm ⁻¹)	AgVO ₃ -80 kV (atribuição) ν (cm ⁻¹)	DFT (atribuição) ν (cm ⁻¹) ⁴	REF (atribuição) ν (cm ⁻¹) ⁶⁴
144,4	144,3	143,0	158,4 (B _g)	153 (B _g)
199,8	201,3	203,6	200,6 (A _g)	204 (A _g)
322,1	321,7	321,3	328,8 (B _g)	328 (B _g)
350,9	352,1	351,7	352,9 (B _g)	335 (B _g)
517,4	514,9	515,9	536,6 (A _g)	526 (A _g)
614,9	613,6	614,4	601,2 (A _g)	624 (A _g)
867,0	866,0	867,0	864,4 (A _g)	873,9 (A _g)
889,6	889,6	886,6	892,7 (B _g)	896 (B _g)
912,7	912,3	911,8	908,6 (A _g)	919 (A _g)

Tabela 2. Espalhamento Raman e largura meia altura (LMA) para as amostras estudadas

AgVO ₃ -Pura Esp. Raman (cm ⁻¹)	AgVO ₃ - Pura LMA (cm ⁻¹)	AgVO ₃ - 40 kV Esp. Raman (cm ⁻¹)	AgVO ₃ - 40 kV LMA (cm ⁻¹)	AgVO ₃ - 80 kV Esp. Raman (cm ⁻¹)	AgVO ₃ - 80 kV LMA (cm ⁻¹)
144,4	0,17	144,3	0,45	143,0	0,61
199,8	0,21	201,3	0,49	203,6	0,63
322,1	0,19	321,7	0,44	321,3	0,59
350,9	0,16	352,1	0,44	351,7	0,57
517,4	0,23	514,9	0,47	515,9	0,31
614,9	0,17	613,6	0,45	614,4	0,56
867,0	0,18	866,0	0,49	867,0	0,62
889,6	0,19	889,6	0,49	886,6	0,63
912,7	0,5976	912,3	0,7564	911,8	0,819

A análise morfológica apresentou partículas bem definidas e uma certa homogeneidade em relação ao tamanho das mesmas, conforme ilustra a Fig 3. Observou-se que o tratamento EBI favoreceu a coalescência das partículas, tanto que o formato variou de nanofios (nanowires) para a amostra pura até a formação de nano hastes (nanorods) para as amostras irradiadas. Os nanofios da AgVO₃-Pura Fig 3 A, apresentou comprimentos de ~2,5μm. O diâmetro das nano hastes foi de 0,25μm e 0,29μm para as amostras irradiadas em 40 kV e 80 kV, conforme mostra a Fig 3 (B, C). Na amostra irradiada em 80 kV foram obtidos cristais de α -AgVO₃ principalmente com morfologia de ouriço-do-mar, semelhante a morfologia reportada por de Oliveira e colaboradores (7).



Figura 3. Micrografia das amostras estudadas. Em (A) amostra pura ; em (B) amostra irradiada em 40kV; em (C) amostra irradiada em 80 kV.

A mudança morfológica observada nas amostras irradiadas foi atribuída à presença de NPs Ag formadas na superfície da α -AgVO₃. Pode-se verificar a presença de pequenos sítios sobre as partículas de α -AgVO₃, indicando que a prata metálica está decorando a superfície do material.

A Figura 4 mostra que os espectros de PL apresentam a banda larga de 400-950 nm, com maior intensidade de PL na região de emissão do vermelho e infravermelho, decorrente das vacâncias de oxigênio que são defeitos complexos profundamente introduzidos no gap⁴. O tratamento de EBI provocou uma maior intensidade PL comparando com a amostra pura. Isso é consequência do espalhamento de elétrons que a irradiação proporciona e faz com que o efeito da fotoluminescência seja maior para as amostras irradiadas(3). E também pode estar relacionada com a formação de NPS Ag, com a possibilidade de que os elétrons da banda de ocupada sejam excitados acima do nível de Fermi (8). Comparando as irradiadas, a com 40 kV teve uma maior intensidade que a 80 kV, atribuído ao depósito de NPs Ag sobre os defeitos na superfície do α -AgVO₃, como observado na Fig 3 C, reduzindo a intensidade da AgVO₃-80kV, resultado semelhante foi reportado em espectros de Ag/ZnO⁽⁹⁾.

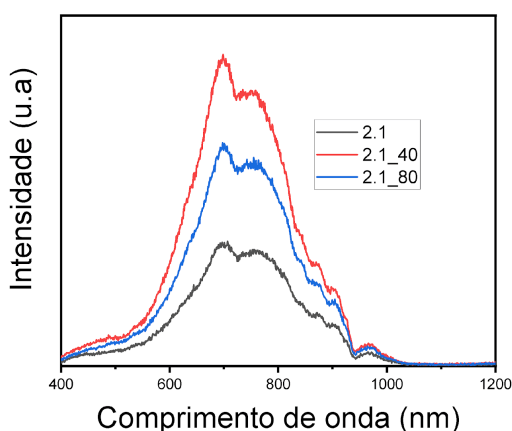


Figura 4. Dependência de emissão de PL em comprimento de onda de excitação de 355nm das amostras de α -AgVO₃

Os espectros de reflectância difusa da Figura 5 (A), as amostras AgVO₃-Pura, AgVO₃-40kV e AgVO₃-80kV apresentaram bordas de absorção em 461, 390, 402 nm. Os gráficos de Kubelka-Munk são mostrados nas Figuras 5 (B-D), foram construídos considerando que o α -AgVO₃ é um semiconductor com band gap direto (3) e mostram que o

tratamento de irradiação favoreceu o aumento na densidade de defeitos. O band gap da AgVO₃-Pura é de 2,51 eV e das irradiadas com 40 e 80 kV são 2,79 e 2,71 eV respectivamente. Os materiais de α -AgVO₃ não irradiados obtidos pelo método CP sem adição da reação sonoquímica, apresentaram um E_{gap} de 2,45 eV.⁴ apontando que a reação sonoquímica influenciou no aumento da E_{gap} da amostra não irradiada.

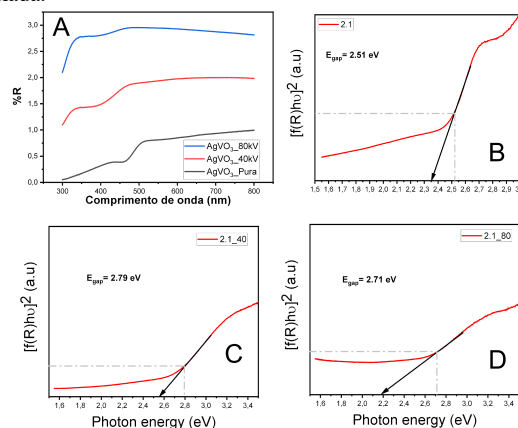


Figura 5. Espectros de reflectância difusa (DRS-UV-Vis) em (A). Função de Kubelka-Munk obtido dos espectros de DRS-UV-Vis, em (B) da amostra não irradiada; em (C) irradiada com 40 kV; em (D) irradiada com 80 kV.

A atividade fotocatalítica das amostras de α -AgVO₃ pura e irradiadas foi avaliada para a fotocatalise da solução de 10ppm de CIP em 30 minutos sob a irradiação UV. A Fig 6 mostra que AgVO₃-Pura, AgVO₃-40kV e AgVO₃-80kV apresentaram 94, 93, 84 % de adsorção. A AgVO₃-80kV apresentou eficiência de ~90% enquanto a AgVO₃-Pura apresentou 80 %. Os resultados apontaram que a amostra AgVO₃-80kV é ligeiramente mais eficaz que a AgVO₃-Pura quanto à atividade fotocatalítica. Esse resultado está relacionado com o aumento na densidade de defeitos ocasionado pela irradiação na amostra AgVO₃-80kV, que favoreceu a formação de sítios catalíticos mais efetivos para a fotocatalise da CIP.

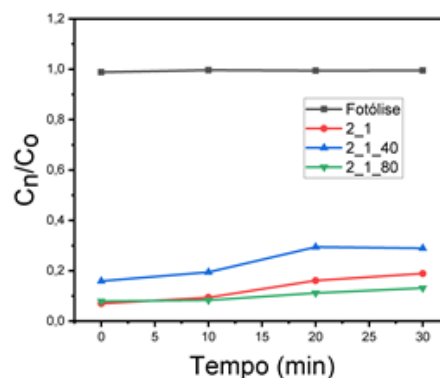
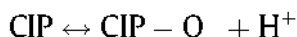


Figura 6. Degradação fotocatalítica sob irradiação de luz UV das amostras.

O pH ácido da solução de CIP favoreceu a eficiência de sua remoção. De acordo com Jiang (2012)¹⁰, para valores mais básicos de pH de CIP, sua eficiência de remoção é reduzida. No estudo, quando o pH final estava acima de 8, a eficiência de remoção de CIP caiu significativamente, de acima de 60% (pH 8) para menos de 5% (pH 10). A razão é que o pH influencia no equilíbrio, como pode ser observado:



onde CIP é ciprofloxacina, CIP-O⁻ é o ânion associado e H⁺ é íon de hidrogênio. A constante de equilíbrio químico, K_a, para a reação acima pode ser escrita como:

$$K_a = \frac{[\text{CIP} - \text{O}^-][\text{H}^+]}{[\text{CIP}]}$$

Conclusões

Os resultados apontaram que o vanadato de prata ($\alpha\text{-AgVO}_3$) irradiado por feixes de elétrons não possibilitou a mudança de fase para $\beta\text{-AgVO}_3$ que é a fase mais estável termodinamicamente. Os resultados de caracterização apontaram a formação de NPs Ag, que foram formadas pelo tratamento de EBI, e um aumento na geração de defeitos, os quais podem ter favorecido a formação de sítios catalíticos efetivos nas amostras irradiadas em 80kV para a fotocatalise da CIP. Diante dos resultados de fotocatalise, a amostra irradiada em 80kV é um potencial material para explorar as propriedades fotocatalíticas

Agradecimentos

Proc Fapesp IC n° : 2022/09711-6

Proc CDMF-CEPID: 2013/07296-2

Referências

1. Pinatti, I. M. et al. J. Alloys Compd. **835**, 1–17 (2020).
2. Paulo de Campos da Costa, J. et al. RSC Adv. **10**, 21745–21753 (2020).
3. de Campos da Costa, J. P. et al. Carbon N. Y. **174**, 567–580 (2021).
4. De Oliveira, R. C. et al.. ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 11472–11481 (2017).
5. Kittaka, S., Matsuno, K., & Akashi, H. (1999). Journal of Solid State Chemistry, **142**, Issue 2, pp. 360–367)
6. S. Zhang, W. Li, C. Li, J. Chen. J. Phys. Chem. B **110**, **8** 2006.
7. Oliveira R.C et al.. Ceramics International, **6**, 5939-5944, 2018.

8. Ajaypraveenkumar, A., Henry, J., Mohanraj, K., Sivakumar, G., & Umamaheswari, S. Journal of Materials Science & Technology, 31,1125–1132, 2015
9. Xie, W., Li, Y., Sun, W., Huang, J., Xie, H., & Zhao, X. (2010). Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 216, 149–155, 2010
10. Jiang, Jia-Qian, et al. Separation and Purification Technology, **88**, 95–98, 2012.