**Síntese hidrotérmica do titanato de bismuto com multifases aplicado na fotodegradação de azul de metileno**

**João Pedro Santos Alves1, Isabele Moura dos Santos Bispo1, Luiza Maria Cerqueira da Silva1, Artur José Santos Mascarenhas1,2, Luciana Almeida Silva1, Mauricio Brandão dos Santos1, Fernanda Teixeira Cruz1\***

*1Universidade Federal da Bahia – UFBA, Dept. de Química Geral e Inorgânica, Campus Ondina, 40170-280, Salvador BA*

*2Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente (INCT-E&A), Salvador - BA*

*\*E-mail:* fernandateixeira@ufba.br

RESUMO – Atualmente a poluição ambiental tem preocupado a sociedade e estratégias tem sido estudada para mitigar os impactos antrópicos. Nisto tem destaque abatimento de poluentes como o azul de metileno (AM) que é muito utilizado em indústrias têxteis com a fotocatálise por reunir a degradação de contaminantes frente a compósitos com baixa energia de *band gap*, além de propriedades estruturais que auxiliem sob incidência de radiação, a decomposição da molécula de interesse. Neste trabalho, sintetizou-se titanato de bismuto via hidrotérmica, o qual foi caracterizado por DRX, TG, FTIR e DRS, apresentando fase selenita e monoclínica e energia de band gap de 2,2 eV e aplicado na degradação do AM. Este compósito quando aplicado ao teste fotocatalítico irradiado sob luz ultravioleta realizou a fotodegradação do azul de metileno em menor tempo ao comparado na literatura com TiO2. Diante disso, foi observado que o material multifásico se mostrou eficiente na aplicação fotocatalítica com estrutura cristalina, sendo de viabilidade o estudo a outros sistemas reacionais com sistema complexas como águas residuais.

*Palavras-chave: Fotocatálise, azul de metileno, compósitos de bismuto, titanato de bismuto.*

ABSTRACT - Currently, environmental pollution has been concerned society and strategies have been studied to mitigate anthropogenic impacts. In this regard, the abatement of pollutants such as methylene blue (MB), which is widely used in textile industries with photocatalysis, is highlighted because it brings together the degradation of contaminants in the face of composites with low band gap energy, in addition to structural properties that assist under radiation incidence, the decomposition of the molecule of interest. In this work, bismuth titanate was synthesized via hydrothermal, which was characterized by XRD, TG, FTIR and DRS, presenting selenite and monoclinic phase and band gap energy of 2.2 eV and applied in the degradation of BM. This composite when applied to the photocatalytic test irradiated under ultraviolet light performed the photodegradation of methylene blue in less time when compared in the literature with TiO2. Therefore, it was observed that the multiphase material proved to be efficient in the photocatalytic application with crystalline structure, being feasible to study other reaction systems with complex systems such as wastewater.

*Keywords: Photocatalysis, methylene blue, bismuth composites, bismuth titanate.*

## Introdução

Os avanços da sociedade atual trouxeram questões relacionadas à poluição ambiental e intensificaram a liberação de efluentes nos recursos hídricos que são ameaças a fauna e a flora local.

A presença de corantes como o AM na natureza, causa danos à agricultura, à pesca e à saúde humana. A utilização da fotocatálise para o abatimento deste poluente em águas residuais tem sido uma das estratégias para mitigar os impactos causados (1).

Os fotocatalisadores, sob a incidência da luz, geram espécies ativas que degradam os contaminantes. Um dos compostos mais usados é o TiO2 que apresenta síntese barata e atoxicidade, mas com energia de *band gap* (Ebg) alta (3,2 eV) e atividade fotocatalítica satisfatória apenas sob o espectro ultravioleta, tendo uma menor eficiência no infravermelho e visível. Nesta perspectiva, os compostos de bismuto têm sido estudados devido as suas propriedades óticas, ferroelétricas e piezoelétricas interessantes, além de estabilidade frente a meios reacionais aquosos e alta área superficial. Estes compósitos apresentam atividade fotocatalítica favorecida devido a mobilidade eletrônica facilitada nos orbitais 6s do Bi com os respectivos orbitais dos metais utilizados na formação de compostos, que contribuem para o estreitamento da banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), aumentando a absorção na região da luz visível.

Portanto, a busca por síntese e aplicação fotocatalítica de compostos de bismuto que absorvam um amplo espectro, torna-se extremamente necessário. O presente trabalho teve o objetivo de sintetizar o BixTihOy, e aplicar na fotodegradação do AM. Os materiais foram caracterizados a fim de explorar as suas propriedades e informações estruturais, além disso um teste preliminar para degradação de solução de azul de metileno foi realizado.

## Experimental

*Síntese do Compósito (Método Hidrotérmico):*

**Titanato de Bismuto:** A síntese foi realizada com base no estudo de Niu et al. (2020) com algumas adaptações (2). A fonte de titânio utilizada foi o isopropóxido de Titânio IV (Sigma-Aldrich) no qual foi solubilizado em isopropanal e não houve acréscimo de surfactante no meio reacional.

*Caracterização*

Foi realizado análise térmica em um Shimadzu TGA-50H, difratogramas de raios-x (DRX) no Shimadzu XRD-600, os espectros na região do infravermelho (FTIR) por um Perkin Elmer e análise de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) no Shimadzu UV-VIS 1600.

*Teste fotocatalítico*

O sistema contém um reator de borosilicato de 50 mL contendo a solução AM 2.10-5 mol. L-1 e 50 mg do compósito, conectado a um banho termostático 30ºC e exposto à radiação de um conjunto de 9 lâmpadas LED UV, monocromática (365nm) com radiância de 1mW/cm2. Este processo foi dividido em duas etapas: i) adsorção por 75 min sem incidência de radiação e ii) fotocatálise de 90 min com retirada de a cada 15min, seguida de análise em UV-Vis Spectrophotometer 1800.

## Resultados e Discussão

O material obtido teve a sua forma estrutural comparada às fichas cristalográficas obtidas na base ICSD, no qual é possível afirmar a presença das fases monoclínica e selenita referente ao titanato de bismuto, Figura 1.



**Figura 1.** DRX do Titanato de Bismuto com mistura de fases.

O FTIR apresentou bandas em 467-496 cm-1 referente as vibrações simétrico e assimétrico, respectivamente do Bi-O, 673 cm-1 e 818 cm-1 vibração simétrica e assimétrica Ti-O característica da fase selenita. As bandas em 546-570 cm-1 atribuída a fase monoclínica do Bi4Ti3O12. E 1040 a 1080 cm-1 de igual modo grupos Bi-O, vibração de estiramento assimétrico Bi-O-Bi.

No TG ocorrem duas perdas significativas no intervalo de 50-120ºC devido a água fisissorvida no compósito e de 300-500ºC ocorre degradação do isopropóxido, após esta temperatura o material apresenta estabilidade.

Os dados de reflectância coletados na análise de EDRS calculado pelo método de Kubelk-Munk obteve um *band gap* Ebg = 2,2 eV. Isto sugere que a mistura de fases do titanato de bismuto reduz a Ebg, ressaltando que o valor experimental obtido é menor aos citados por Kallawar e col. (2021) e ao TiO2 (3,2eV) amplamente utilizado, mas com limitações na absorção após 385 nm (3).

A fotodegradação do AM com o BixTihOy multifásico pode-se observar a diminuição da concentração do corante no meio com o decorrer do tempo, Figura 2. A cinética reacional é de pseudo-primeira ordem a partir de In C/C0 = -kt, um k = 6,4x10^-3 em 15 minutos. Diante disso, pode-se afirmar que a atividade fotocatalítica é proporcional a constante cinética.



**Figura 2.** Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível do corante azul de metileno frente ao compósito.

## Conclusões

O BixTihOy contendo duas fases cristalinas favoreceu para um valor de *band gap* mais baixo, resultando numa degradação significativa do azul de metileno empregado no teste fotocatalítico.

## Agradecimentos

## A PROPCI – PROPG/UFBA 007/2022– JOVEMPESQ UFBA pela concessão da bolsa e a FINEP ref. 0057/21

## Referências

1. A. Sivakumar; B. Murugesan; A. Loganathan; P. Sivakumar, J. of the Taiw. Inst. Chem. Eng, 2014, 45, 2300 – 2306.
2. S. Niu; R. Zhang; X. Zhang; J. Xiang; C. Guo, Cer. Inter. 2020, 46, 6782-6786.
3. G. A. Kallawar; D. P. Barai; B. A. Bhanvase, J. of Cle. Prod, 2021, 318, 128-168.