

Estudo das Propriedades Fotocatalíticas do BiPO₄ Dopado com Zinco para Eliminação de Resíduos de Corante Proveniente de Indústrias Têxteis

Lucas G. Rodrigues, Ana L. M. de Sousa, Kellen C. M. Borges, Murillo H. M. Rodrigues, Mário G. Júnior, Maria R. C. Santos & Rosana de F. Gonçalves

Cristais de BiPO₄ puros e dopados com 0,5 e 1,0% em mol de zinco foram sintetizados a partir do método de coprecipitação em temperatura ambiente. Análises por Difração de Raios X evidenciam um sistema monofásico, nanométrico e com estrutura monoclinica. A morfologia observada foi de bastões. Os catalisadores BiPO₄: Zn²⁺ apresentaram satisfatória atividade fotocatalítica para a decomposição de soluções de corante azul de metileno sob irradiação de luz ultravioleta, em que a melhor performance na fotodegradação foi obtida com o material puro, que apresentou maior área superficial que as demais amostras dopadas com zinco.

Palavras-chave: *BiPO₄; fotocatálise; nanopartículas.*

Zinc doped BiPO₄ materials containing 0.0; 0.5 and 1.0 mol% Zn were synthesized by coprecipitation method in room temperature. X-ray diffraction analyzes have shown a single phase system with nanometric and monoclinic structure. Scanning electron microscopy images have shown stick morphology crystals. BiPO₄: Zn²⁺ catalysts have presented satisfactory photocatalytic activity for the decomposition of methylene blue solutions under ultraviolet light irradiation, where the highest photodegradation was observed for pure BiPO₄ crystals with smaller crystallite size (32.44 nm) and consequently larger superficial area than others zinc doped BiPO₄ samples.

Keywords: *BiPO₄; photocatalysis; nanoparticles.*

Introdução

Os materiais semicondutores vêm sendo estudados, por apresentarem propriedades distintas que contribuem para os avanços tecnológicos. Essas propriedades são influenciadas pela composição química, tamanho de partículas, estrutura de superfície, morfologia do material, adição de dopantes, entre outras^{1,2}. Os fosfatos (PO_4^{3-}), tungstatos (WO_4^{2-}) e molibdatos (MoO_4^{2-}) são exemplos de materiais semicondutores com ligações covalentes, iônicas e metálicas, que apresentam propriedades ópticas^{1,2,3}.

O fosfato de bismuto (BiPO_4) possui satisfatória estabilidade química, o que contribui para várias aplicações, como por exemplo, em fotocatálise, fotoluminescência, sensores, etc⁴.

O BiPO_4 exibe três fases diferentes: BiPO_4 hexagonal (grupo espacial: P3₁21), BiPO_4 monoclinico (grupo espacial: P21/n – baixa temperatura) e BiPO_4 monoclinico (grupo espacial: P21/m – alta temperatura)⁴. As três fases apresentam uma rede 3D, constituída por clusters $[\text{PO}_4]$ tetraedros e $[\text{BiO}_8]$ ou $[\text{BiO}_9]$ poliedros⁵. Em que cada fase poderá contribuir para diferentes aplicações.

Na fotocatálise, utilizam-se catalisadores, tais como os cristais de BiPO_4 , para a degradação de resíduos orgânicos, o que contribui para a preservação do meio ambiente⁶. Um destes corantes utilizados em indústrias têxteis é o azul de metileno. O azul de metileno (MB) é um corante catiônico, e possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lãs e papel, tinturas temporárias para cabelos, etc. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas⁷.

Para uma boa propriedade de degradação ou de fotodegradação, a fase correspondente à estrutura cristalina sintetizada deve ser considerada, pois ocorrem interações entre o resíduo com a superfície do cristal, no qual cada fase exibe diferentes níveis de fotodegradações⁵.

O fosfato de bismuto possui baixo custo, baixa toxicidade, estabilidade e bom desempenho fotoelétrico,

com satisfatória atividade fotocatalítica. Porém, este material apresenta uma faixa de resposta de luz estreita na região do UV, o que limita a eficiência de transmissão da carga fotoinduzida. Portanto, é necessário encontrar um método eficaz para melhorar o desempenho fotocatalítico e expandir o intervalo de absorção⁶.

As diferenciações nas estruturas cristalinas do BiPO_4 também interferem nos resultados de fotoluminescência. De acordo com Zheng, Y., et. al., a fase monoclinica (observada em baixas temperaturas) apresenta superior emissão fotoluminescente, pois possui baixa estabilidade estrutural em relação às demais⁸.

Com base na literatura^{4,8}, a introdução de dopantes na rede cristalina auxilia na estabilização da fase de interesse, em tempo e temperatura reduzidos. A partir disso, torna-se possível a estabilização da fase monoclinica em baixas temperaturas. O uso de dopantes nesta classe de materiais tem atraído bastante interesse no meio científico não só pelo seu uso como uma sonda de investigação do processo de migração de energia, mas também na procura de novos materiais para aplicações tecnológicas^{8,9,10,11,12}.

O zinco (Zn^{2+}) como dopante, substitui o cátion (Bi^{3+}) do BiPO_4 de maneira a induzir mudanças na estrutura da matriz, tais como a geração de defeitos e distorções no material¹³, influenciando suas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas¹. Além disso, diferentes concentrações de dopantes têm efeitos diferentes, podendo envolver distorções na estrutura devido a diferenças de raio iônico e carga, bem como na estrutura eletrônica do material, devido a diferenças de eletronegatividades entre o dopante e os constituintes da matriz. As análises dos espectros de emissão e excitação resultarão em dados cujas respostas fotoluminescentes poderão ser possíveis de serem correlacionadas com as propriedades estruturais¹⁴.

Procedimento Experimental

SÍNTSE

Para a síntese do BiPO_4 puro prepararam-se inicialmente duas soluções aquosas distintas com concentração de 0,1

mol/L. A primeira foi de fosfato monossódico (NaH_2PO_4) (99% pureza, Aldrich) (solução A) sendo dissolvida em água destilada e a segunda foi de nitrato de bismuto pentahidratado [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] (99% pureza, Aldrich) (solução B), sendo dissolvida em solução diluída de ácido nítrico, sob constante agitação e aquecimento (60°C).

A suspensão obtida foi lavada com água destilada para a remoção das impurezas e o precipitado gerado (material de interesse) foi seco na estufa a 80 °C por 6 horas. Para a síntese com a adição de dopante, adicionou-se nitrato de zinco hexahidratado [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$], com a variação de concentração de 0,5 e 1,0% em mol de dopante, na solução B, e posteriormente, realizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente.

CARACTERIZAÇÃO

Para a verificação da obtenção da fase de interesse para os pós de BiPO_4 puros e dopados com zinco, foram realizadas as caracterizações através da técnica de difração de Raios X (DRX) e infravermelho. Para a análise de DRX, utilizou-se um difratômetro da marca Rigaku modelo DMax 2500PC, operado sob as condições de 40 keV e 150 mA, em que a radiação utilizada para as medidas foi a de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de 0,02°/min em um intervalo de 20 de 10 a 80°.

Para as caracterizações na região do infravermelho dos pós em estudo, o equipamento utilizado foi um Bruker modelo Equinox 55 programado em modo de transmitância. O porta-amostra utilizado nos ensaios foi do tipo ATR (Attenuated Total Reflection). Para as análises dos pós obtidos, esses foram desaglomerados em um almofariz para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, estes pós foram misturados ao padrão brometo de potássio (KBr) previamente secos, e então os materiais foram conformados em pastilhas, sendo realizada a análise.

APLICAÇÃO: FOTOCATÁLISE

Foram avaliadas as propriedades fotocatalíticas dos pós para a degradação do corante orgânico azul de metileno. As soluções aquosas contendo corante e fotocatalisador foram testadas sob iluminação de luz ultravioleta (UV).

Inicialmente, preparou-se uma solução de 100 mg/L de catalisador (ZnWO_4 : Zn), e esta foi dispersa por 15 minutos na ponteira de ultrassom. Em seguida, adicionou-se o corante com uma concentração de 10^{-5} mol/L, totalizando um volume de 300 mL, contendo a mistura de corante com catalisador, que foi colocada em uma cuba de vidro com troca de calor (20 °C). Antes da iluminação, a solução obtida foi armazenada dentro da caixa de fotocatálise (no escuro) e mantida sob agitação vigorosa por 15 minutos para obter-se uma absorção saturada e homogênea da suspensão do corante com o catalisador. Após isto, uma alíquota (aproximadamente 3 mL) desta solução (não iluminada) foi coletada e analisada a sua absorbância em 665 nm (comprimento de onda máximo do corante) no espectrofotômetro visível da marca AJLAB, modelo AJX-1000.

Em seguida, incidiu-se iluminação na solução, através de uma lâmpada UV-TUV Philips, com intensidade máxima de 15 W e comprimento de onda específico de ($\lambda = 254 \text{ nm}$). O sistema foi mantido a 20 °C durante todo o ensaio, com a utilização de um fluxo de resfriamento. Após a inserção de iluminação no interior do reator, retiraram-se alíquotas em intervalos de 15 em 15 minutos, que foram centrifugadas (a 6000 rpm por 5 minutos) para remover todos os cristais em suspensão para o fundo do tubo FALCON (15 mL). Analisou-se a máxima absorção das soluções sobrenadante de corante orgânico com a utilização do espectrofotômetro visível.

Resultados e Discussão

Cristais de BiPO_4 puros e dopados com zinco foram sintetizados pelo método de coprecipitação (CP) em temperatura ambiente, obtendo-se a fase cristalina de interesse. Através da análise dos difratogramas (Figura 1) constatou-se que em todas as concentrações de dopante zinco (0; 0,5 e 1,0% em mol) foram obtidas a fase do fosfato de bismuto, com estrutura monoclinica e grupo espacial P21/n, de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 00-015-0767, sem a presença de nenhum pico adicional. Os índices de Miller estão representados para todos os picos nos difratogramas.

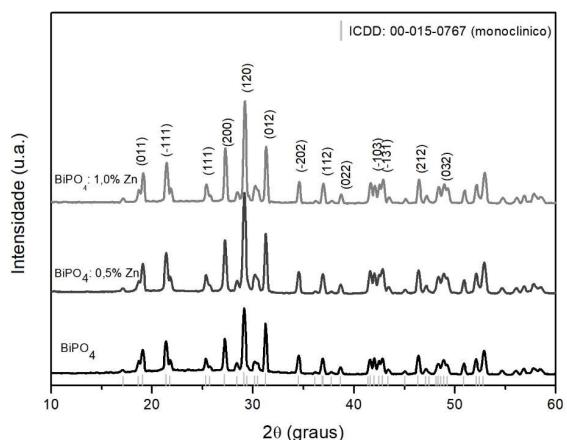


Figura 1. Difratogramas do BiPO_4 puro e dopado com zinco (0,5 e 1,0% em mol de Zn^{2+}).

Além disso, também foi possível observar, através dos difratogramas, que com a inserção de dopante zinco (substituição do Bi^{3+} pelo Zn^{2+}), os picos de difração foram sutilmente deslocados para direita, o que é característico da dopagem. Para os picos de difração de maior intensidade (120) houve mudanças de $2\theta = 29,12^\circ$ (BiPO_4 puro) para $29,14^\circ$ (0,5% em mol de Zn) e $29,19^\circ$ (1,0% em mol de Zn), como mostrado na Figura 2.

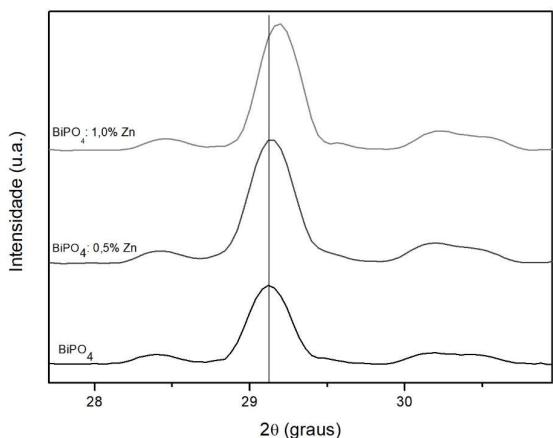


Figura 2. Difratograma do $\text{BiPO}_4: \text{Zn}^{2+}$ (região ampliada em $27,5^\circ$ a 31°).

O deslocamento dos picos de difração com variação dos valores de 2θ , ocorre pela diferença entre os raios iônicos,

valência e eletronegatividade dos íons Bi^{3+} em relação ao do dopante Zn^{2+} . O raio iônico para o Bi^{3+} é de $1,03\text{\AA}$ e a inserção do dopante Zn^{2+} , com raio iônico menor de $0,74\text{\AA}$, acarreta em distorções nos clusters $[\text{PO}_4]$ tetraedros e $[\text{BiO}_8]$ poliedros⁵, com a geração de defeitos na estrutura cristalina. Portanto, há aumento nos valores dos picos de difração 2θ à medida que se eleva a concentração de dopante, o que pode gerar uma retracção da rede cristalina.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir na equação de Scherrer, (Equação 1):

$$t = \frac{0,9 \lambda}{(\sqrt{\beta m^2 - \beta s^2}) \cos \theta} \quad (1)$$

sendo, t é o tamanho dos cristais, λ o comprimento de onda do feixe de Raios X do equipamento, β_m e β_s a largura em radianos dos picos de difração medidos à meia altura da amostra e do padrão de sílica, respectivamente¹³.

Para os cálculos de tamanho médio de cristalito (Tabela 1), utilizou-se como base a largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade das amostras, identificados na Figura 1, com os índices de Miller (120). A partir disso, observou-se aumento no tamanho do cristalito, com possível diminuição na área superficial do material à medida em que elevou-se a concentração de dopante.

Tabela 1. Tamanho médio do Cristalito.

Material	Tamanho Cristalito (nm)
BiPO_4	32,44
$\text{BiPO}_4: 0,5\% \text{Zn}$	50,68
$\text{BiPO}_4: 1,0\% \text{Zn}$	74,92

Para a confirmação estrutural do BiPO_4 dopado com zinco, utilizou-se também a espectroscopia de infravermelho. Os espectros do FT-IR são apresentados na Figura 3, com as principais bandas de absorção na região de $450\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Com base na literatura, o fosfato de bismuto apresenta quatro bandas centradas em torno de 929 , 964 , 1020 e 1089 cm^{-1} , sendo atribuídas à variável assimétrica com a vibração de alongamento para a ligação P-O que resulta da distorção do grupo PO_4^{3-} ¹⁵.

As bandas localizadas em 541 e 587 cm⁻¹ são referentes à vibração assimétrica do grupo O – P – O do PO₄³⁻, essas bandas são características das vibrações dos grupos fosfato em uma estrutura monoclinica BiPO₄¹⁵.

As bandas centradas em 1631 e 3423 cm⁻¹ são provavelmente atribuídas aos modos de vibração ν (O-H) e δ (H–O–H), respectivamente, da água adsorvida na superfície da amostra. Além disso, o pico de 1498 cm⁻¹ é atribuído à vibração de alongamento de NO₃, que corresponde aos íons nitrato, oriundos do ácido nítrico adicionado no processo de síntese, que não foram completamente removidos na etapa de lavagem¹⁵.

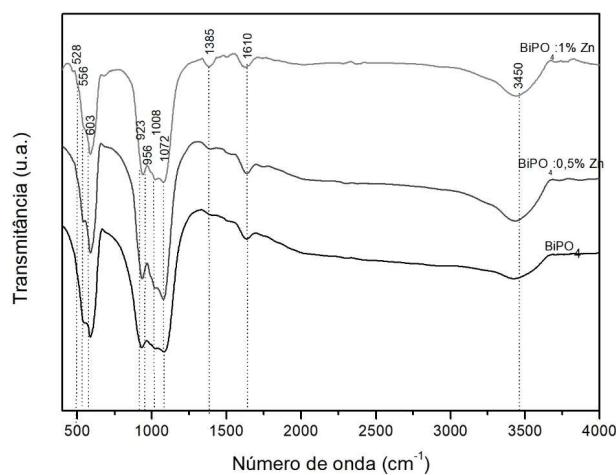


Figura 3. Espectro de Infravermelho para os cristais de BiPO₄: Zn²⁺.

O tamanho de partículas, homogeneidade e morfologia das amostras de BiPO₄ puro e dopado com zinco (0,5 e 1,0% em mol) foram investigados por micrografias de MEV. Na Figura 4a-i são apresentadas as micrografias para o BiPO₄: Zn, em que observa-se a formação da morfologia em formato de bastões bem definidos com uma distribuição de tamanhos que varia de acordo com a concentração de dopantes inserido na rede no BiPO₄. Verifica-se a partir dos histogramas (Fig. 4c,f,i) que com o aumento da concentração do dopante zinco aumentou-se o comprimento dos bastões, e eles se tornaram mais definidos.

As atividades photocatalíticas dos cristais de BiPO4 puro

e dopados com zinco foram avaliadas a partir da degradação do corante azul de metileno sob radiação UV por 2 horas (Figura 5). A concentração de corante azul de metileno foi verificada no pico de absorção de 665 nm por espectroscopia ultravioleta-visível. A eficiência de descoloração para o corante azul de metileno foi determinada pela equação 2:

$$\text{Eficiência de descoloração (\%)} = ((C_0 - C_n)/ C_0) \times 100 \quad (2)$$

em que, C₀ é a absorbância da solução de azul de metileno no estado de equilíbrio de adsorção no escuro, e C_n é a absorbância da solução após a irradiação de luz em um período de tempo¹⁶.

O perfil cinético das curvas de photocatálise para fotodegradação do azul de metileno utilizando BiPO4: Zn como catalisadores demonstraram uma cinética química para a reação do tipo pseudo-primeira ordem (Figura 6), conforme a Equação 3:

$$\ln C_n = \ln C_0 - kt \quad (3)$$

sendo, k a constante de velocidade e t o tempo, no qual os perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem são dependentes da concentração dos reagentes¹⁷. A eficiência de descoloração e a constante de velocidade para a reação photocatalítica de pseudo-primeira ordem são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Degradação do corante Azul de metileno por 2 horas.

Material	Descoloração do Corante (%)	Constante de velocidade (min-1)
BiPO4	73,03	0,0103
BiPO4: 0,5% Zn	56,85	0,0071
BiPO4: 1,0% Zn	61,11	0,0079

Nas análises photocatalíticas, foi verificada maior descoloração para o corante azul de metileno utilizando-se o BiPO4 puro (73,03%) como catalisador. Porém, com a adição de dopante, a descoloração diminuiu para 56,85% para o BiPO4:0,5% Zn e 61,1% para o BiPO4: 1,0% Zn.

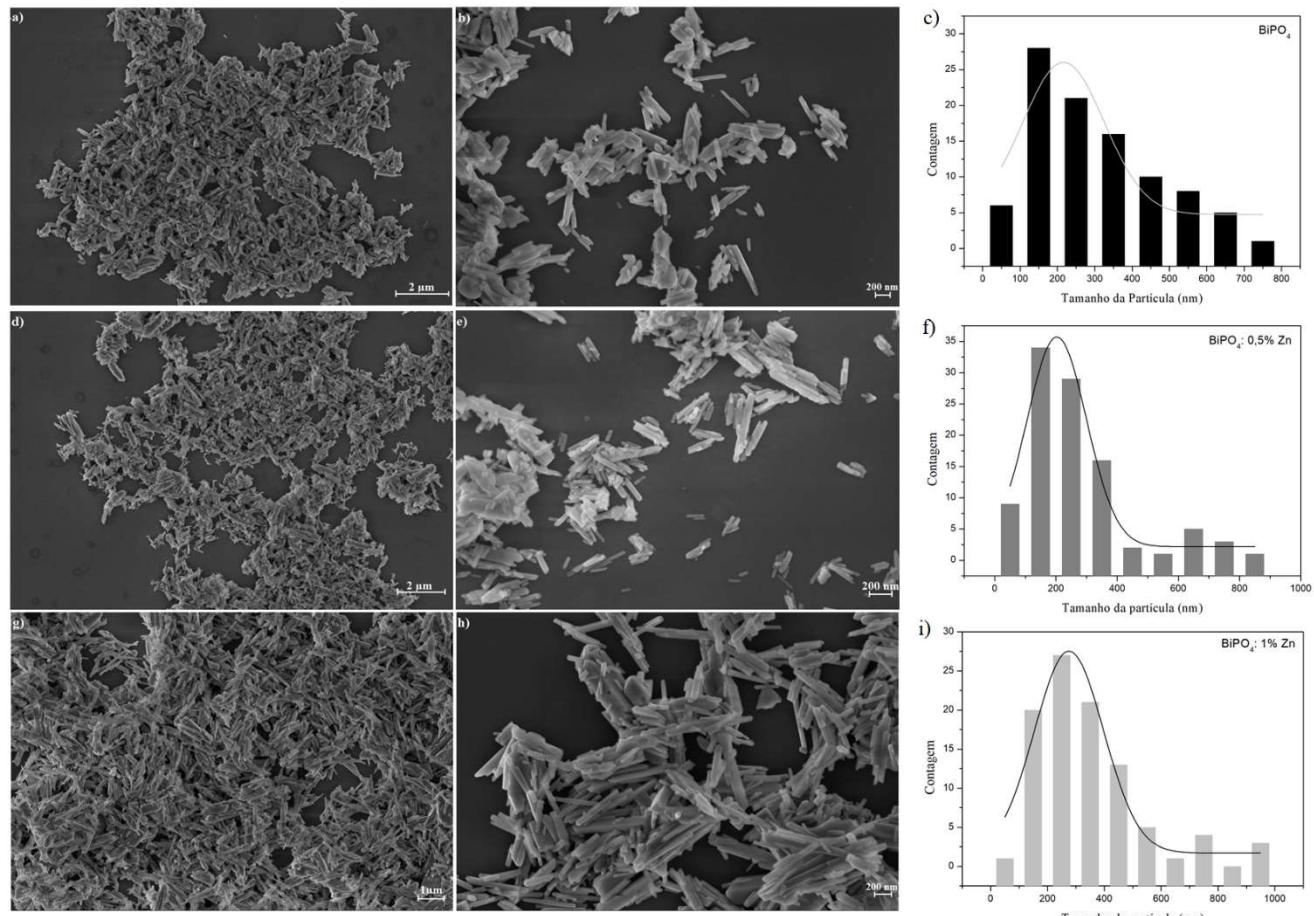


Figura 4. Micrografias de MEV e distribuição do tamanho de partícula: a-c) BiPO₄ puro; d-f) BiPO₄: 0,5% em mol de Zn²⁺; g-i) BiPO₄: 1,0 % em mol de Zn²⁺.

Portanto, nota-se que o fosfato de bismuto sem a adição de dopante foi um photocatalisador mais eficaz do que os demais, com uma maior velocidade de reação para a descoloração do corante ($k = 0,0103 \text{ min}^{-1}$).

Isso pode ser explicado de acordo com o tamanho dos cristalitos estimados pelo cálculo de Scherrer (Tabela 1), em que houve um aumento no tamanho de cristalito com a elevação da concentração de dopante, o que contribuiu para uma diminuição da área superficial, diminuindo-se o número de sítios ativos, com adsorção de menores quantidades de moléculas de corantes, o que pode ter contribuído para

a diminuição da degradação do corante¹⁸. Ademais, os tamanhos de raio iônico dos dopantes em relação ao do Bi³⁺ podem ter influenciado na desordem estrutural, o que pode ter contribuído para a diminuição da photocatálise.

Conclusão

Os materiais photocatalisadores obtidos apresentam boa eficiência na remoção da cor do corante industrial azul de metileno e baixo custo de produção, sendo assim indicado para despoluição de resíduos de corantes têxteis do tipo catiônico.

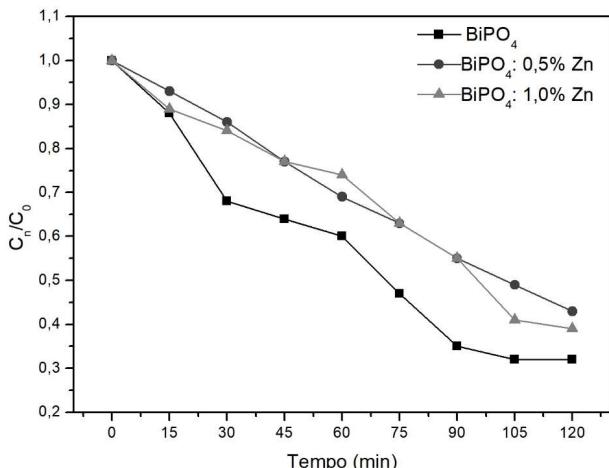


Figura 5. Descoloração do corante azul de metileno utilizando $\text{BiPO}_4: \text{Zn}^{2+}$ como catalisadores.

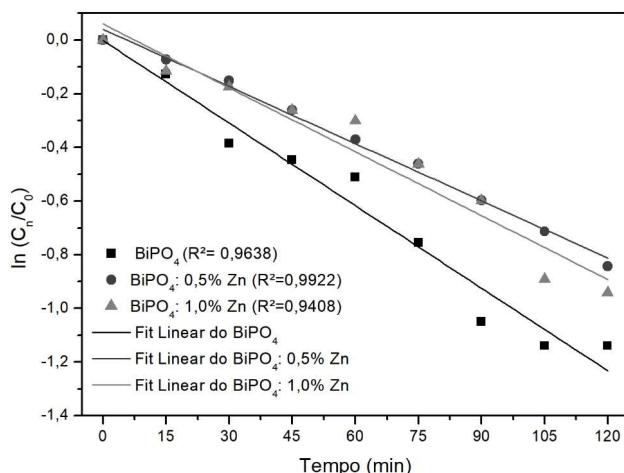


Figura 6. Reação de pseudo-primeira ordem para descoloração do corante.

A inserção do dopante e variação da concentração possibilitaram a obtenção de novos materiais, com morfologia de bastões. Porém, com a adição de zinco houve um aumento no tamanho dos cristalitos, com uma possível diminuição na área superficial, o que pode ter contribuído para a diminuição da degradação do corante azul de metileno. A partir disso, o material que apresentou maior atividade photocatalítica foi o BiPO_4 puro, com 73,03% de degradação do corante azul de metileno.

Portanto, neste trabalho, a presença do dopante zinco na estrutura cristalina do BiPO_4 influenciou diretamente no tamanho de suas partículas, bem como na natureza química, morfologia e propriedade photocatalítica deste material.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PPGCET/UFG e ao suporte financeiro das instituições de financiamento brasileiro: CAPES/PROCAD: 2013/2998/2014; CNPq 485518/2013-9; CNPq 307054/2015-2.

Referências

1. Su, Y.; Zhu, B.; Guan, K.; Gao, S.; Lv, L.; Du, C.; Peng, L.; Hou, L.; Wang, X.; J. Phys. Chem. C., **2012**, 116: 18508–18517. [CrossRef]
2. Arin, J.; Dumrongrojathanath, P.; Yayaapao, O.; Phuruangrat, A.; Thongtem, S.; Thongtem, T.; Superlattices Microstruct, **2014**, 67: 197–206. [CrossRef]
3. Vieira, E. G.; Sousa, P. A. A.; Matos, J. M. E.; Santos, M. R. M. C.; Cerâmica, **2013**, 59: 417–425. [CrossRef]
4. Selvan, G.; Vanga, P. R.; Ashok, M.; Optik, **2018**, 156: 536-541. [CrossRef]
5. Fulekar, M. H.; Singh, A.; Dutta, D. P.; Roy, M.; Ballal, A.; Tyagi, A. K.; RSC Adv., **2014**, 4: 10097- 10108. [CrossRef]
6. Darkwah, W. K.; Ao, Y.; Catal. Sci. Technol., **2019**, 9: 1–21. [CrossRef]
7. Oliveira, S. P.; Silva, W. L. L.; Viana, R. R.; Cerâmica, **2013**, 59: 338–344. [CrossRef]
8. Zheng, Y.; Li, L.; Zhao, M.; Zheng, J.; Li, G.; Yang, E.; Zhang, X.; Cryst. Eng. Comm, **2014**, 16: 5040 - 5050. [CrossRef]
9. Phuruangrat, A.; Dumrongrojathanath, P.; Thongtem, S.; Thongtem, T.; Materials Letters, **2016**, 166: 183–187. [CrossRef]
10. Liu, Z.; Tian, J.; Zeng, D.; Yu, C.; Zhu, L.; Huang, W.; Yang, K.; Li, D.; Mat. Res.Bull. **2017**, 94, 298- 306. [CrossRef]
11. Lisitsyn, V. M.; Valiev, D. T.; Tupitsyna, I. A.; Polisadova, E. F.; Oleshko, V. I.; Lisitsyna, L. A.; Andryuschenko, L.A.; Yakubovskaya, A.G.; Vovk, O. M.; Journal of Luminescence, **2014**, 153: 130–135. [CrossRef]
12. Sheng, M.; Gu, L.; Kontic, R.; Zhou, Y.; Zheng, K.; Chen, G.; Mo, X.; Patzke, G. R.; Sensors and Actuators B, **2012**, 166: 642– 649. [CrossRef]
13. Rodrigues, M. H. M.; Sousa, P. A. R.; Borges, K. C. M.; de Melo

Coelho, L.; Fátima, R.G.; Teodoro, M. D.; Motta, F.V.; Nascimento, R.M.; Júnior, M. G.; J. Alloys Comp., **2019**, 808: 151711- 151720.
[CrossRef]

14. Cavalcante, L. S.; Moraes, E.; Almeida, M. A. P.; Dalmaschio, C. J.; Batista, N. C.; Varela, J. A.; Long, E.; Li, M.S.; Andrés, J.; Beltrán, A.; Polyhedron, **2013**, 54: 13–25.[CrossRef]
15. Zhong, J.; Weiren, Z.; Licai, L.; Jianqing, W.; J. Rare Earth, **2013**, 32: 5- 11.[CrossRef]
16. Kaur, R.; Vellingiri, K.; Kim, K. H.; Paul, A. K.; Deep, A.; Chemosphere, **2016**, 154: 620-627.[CrossRef]
17. Pu, S.; Zhu, R.; Ma, H.; Deng, D.; Pei, X.; Qi, F.; Chu, W.; App. Catal., B, **2017**, 218: 208-219.[CrossRef]
18. Wang, K.; Feng, W.; Feng, X.; Li, Y.; Mi, P.; Shi, S.; Spectrochim. Acta, Part A, **2016**, 154: 72–75.[CrossRef]

**Lucas G. Rodrigues¹, Ana
L. M. de Sousa¹, Kellen C.
M. Borges², Murillo H. M.
Rodrigues¹, Mário G. Júnior^{1,2},
Maria R. C. Santos¹ & Rosana
de F. Gonçalves^{1*}**

¹UFG-Universidade Federal de Goiás, Departamento de Química-RC, CEP 75.704- 020, Catalão, GO, Brasil

² UFG-Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física-RC, CEP 75.704- 020, Catalão, GO, Brasil

* E-mail: rosanaf.gon@gmail.com