

DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EMPREGANDO COMPÓSITOS DE CELULOSE BACTERIANA E TUNGSTATO DE BÁRIO (BaWO_4)

Gustavo Araújo Frederico¹, Brunna Lorrany dos Santos Dias Borges², Ricardo Barbosa de Sousa³

¹Estudante do Curso Técnico em Informática Integrado ao Ensino Médio, campus Araguaína, do Instituto Federal do Tocantins - IFTO.

*gustavofrederico23@gmail.com

²Estudante do Curso Técnico em Informática Integrado ao Ensino Médio, campus Araguaína, do Instituto Federal do Tocantins - IFTO.

*brunnaborges43@gmail.com

³Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico, campus Araguaína, do Instituto Federal do Tocantins - IFTO.

*ricardo.sousa@ifto.edu.br

Resumo: A crescente preocupação ambiental relacionada à contaminação da água por corantes originários de processos industriais tem despertado a atenção de pesquisadores e uma das mais promissoras alternativas para tratamento desses corantes é a fotocatalise heterogênea. Este estudo investiga a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno empregando um compósito de celulose bacteriana e tungstato de bário (BaWO_4). O compósito foi sintetizado por meio de precipitação química em meio aquoso à temperatura ambiente. Experimentos de fotodegradação foram conduzidos usando uma solução de azul de metileno com uma concentração de 10 mg.L^{-1} . A solução foi exposta à luz ultravioleta (UV) dentro de uma caixa de madeira feita sob medida com um invólucro de papelão e uma lâmpada UV. O processo de degradação foi monitorado por 90 minutos, e os dados resultantes foram analisados usando um espectrofotômetro para quantificar a eficiência de degradação. Os resultados obtidos destacaram que o BaWO_4 apresentou uma notável capacidade de remoção até 43,5% do corante, ao passo que o compósito de celulose bacteriana e BaWO_4 alcançou uma remoção de apenas até 26,4% após 90 minutos de exposição à radiação UV.

Palavras-chave: adsorção, catálise heterogênea, fotodegradação, semicondutor

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais tem sido uma demanda crescente na atualidade, de forma que seja garantida a potabilidade dos corpos hídricos que sustentam os sistemas de abastecimento de água. A fotocatalise heterogênea apresenta-se como uma alternativa sustentável de fácil operação e baixo custo, além de se demonstrar eficiente em baixas concentrações dos contaminantes (Park *et al.*, 2013; Sousa *et al.*, 2020; Barzgari *et al.*, 2015).

A fotocatalise aplicada ao tratamento de efluentes envolve o uso de catalisadores para degradação de poluentes têxteis, como os corantes orgânicos, tendo como principal característica sua eficiência dependente da área superficial do catalisador. A precipitação química é uma técnica bastante empregada para a produção de pós cerâmicos em dimensões nanométricas e à temperatura ambiente (Bernardes *et al.*, 2011).

Entre os fotocatalisadores mais empregados e de menor custo, o tungstato de bário, de fórmula BaWO_4 , tem sido empregado por suas propriedades fotônicas em materiais fotoluminescentes, como cintiladores, lasers do estado sólido, diodos emissores de luz (LEDs), entre outras aplicações. Na presença de luz visível é capaz de catalisar reações de degradação de corantes orgânicos, por meio da

geração de espécies reativas de oxigênio e dessa forma, essa propriedade necessita ser melhor investigada. Para promover o uso do BaWO_4 em reciclós, isto é, reaproveitar o material em mais de um processo de um ciclo de degradação, pode-se fixá-lo em uma matriz polimérica como a celulose bacteriana (CB), facilitando seu manejo. A CB é um polissacarídeo, produto biotecnológico oriundo de bactérias acéticas como as do gênero *Komagataeibacter*, que possui elevada capacidade de absorção de água, devido às suas cadeias celulósicas tridimensionais. Com suas fibras de diâmetros nanométricos, também tem capacidade de adsorção de metais e contaminantes orgânicos como os corantes têxteis (Oliveira *et al.*, 2013; Foresti *et al.*, 2017; Goel *et al.*, 2012; Aditya *et al.*, 2022).

O objetivo deste trabalho foi investigar a atividade fotocatalítica e habilidade de adsorção de um compósito à base de celulose bacteriana e nanocristais de BaWO_4 sintetizado pelo método de precipitação química em meio aquoso à temperatura ambiente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na primeira etapa foi realizado o estudo das metodologias de obtenção dos materiais e, em seguida, a síntese dos fotocatalisadores utilizando o método de precipitação química. Foram utilizados como precursores o cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o tungstato de sódio di-hidratado ($\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

2.1 Síntese dos materiais

Os fotocatalisadores foram obtidos via precipitação química. Cloreto de bário di-hidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e tungstato de sódio di-hidratado ($\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram usados como materiais de partida. Os produtos químicos foram pesados em balança analítica e misturados separadamente em béqueres de 50 mL. Cloreto de bário (1,2213 g) e tungstato de sódio (1,6493 g) foram misturados com água deionizada e agitados por 5 minutos. As soluções foram combinadas, agitadas por 20 minutos e transferidas para uma placa de Petri. O precipitado resultante foi o tungstato de bário (BaWO_4).

A celulose bacteriana ou biocelulose (BC) também foi empregada como fotocatalisador. Membranas de CB foram cortadas em quadrados de cerca de 3 cm^2 , lavadas e preparadas para uso. Outras porções foram misturadas em triplicata a soluções aquosas de cloreto de bário (1,2213g) e tungstato de sódio (1,6493g) em béqueres distintos. O tungstato de bário foi então sintetizado *in situ*, por seis ciclos de imersões sucessivas das membranas nas soluções precursoras, em uma incubadora *shaker* (Shaker Luca-222) a cerca de 37°C , resultando no compósito de celulose bacteriana com tungstato de bário (BaWO_4).

2.2 Experimentos de fotocatalise

Para a realização dos experimentos de fotocatalise, foi preparada uma solução estoque de azul de metileno a uma concentração de 10 mg/L. A partir dessa solução, foram transferidos 50 mL para três béqueres distintos contendo as amostras de BC, 50 mg de BaWO₄ e BC-BaWO₄. Em seguida, cada amostra foi individualmente submetida ao ensaio de fotocatalise em que a solução contendo o catalisador foi mantida sob agitação magnética, em uma caixa fechada, deixando apenas uma abertura para a entrada da luz de uma lâmpada ultravioleta. A exposição à luz foi mantida por 90 minutos consecutivos e logo após com 24 horas, durante os quais foram coletadas alíquotas de 4 mL a cada 10 minutos. Essas amostras foram identificadas e adicionadas a tubos de ensaio. Todas as alíquotas tiveram suas absorbâncias medidas em um espectrofotômetro de bancada a 664 nm, a fim de monitorar, em cada tempo, quanto a remoção do corante azul de metileno. As absorbâncias foram convertidas em concentração por meio da curva de calibração do azul metileno, que já havia sido obtida. Para determinar a remoção de corante em cada tempo foi utilizada a seguinte equação:

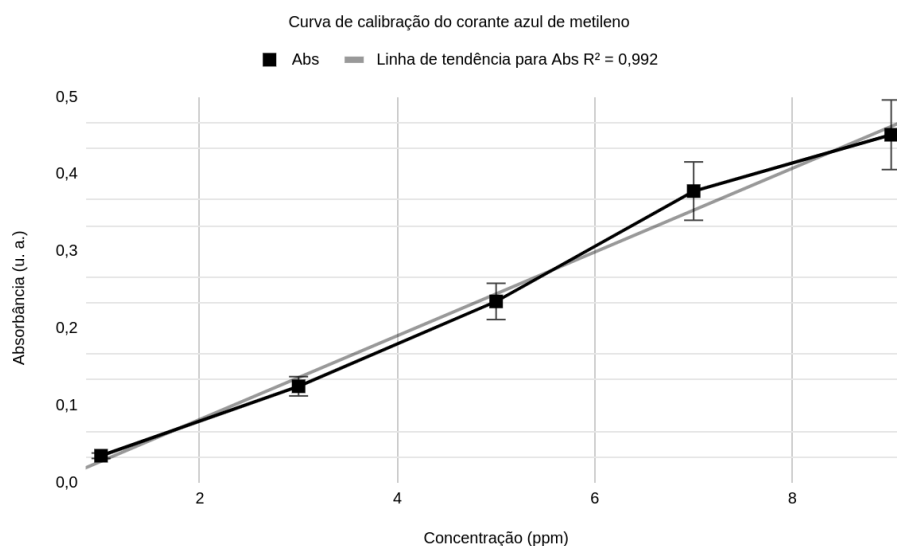
$$R(\%) = (C_0 - C)/C_0 \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

onde C_0 é a concentração inicial do corante e C é a concentração no tempo transcorrido. Seguidamente, os experimentos foram repetidos na ausência da luz ultravioleta em recipiente fechado, a fim de avaliar a capacidade adsortiva dos materiais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Previamente à condução dos ensaios de fotocatalise com as amostras, foi determinada a curva de calibração do corante, realizando medidas de absorbância de soluções de concentrações conhecidas de azul de metileno, em um espectrofotômetro a 664 nm. A Figura 1 apresenta a curva, mostrando um coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,992$. É sabido que, estatisticamente, o valor de R^2 , deve ser o mais próximo possível de 1, para que a equação de 1º grau da curva seja empregada para a determinação das demais concentrações.

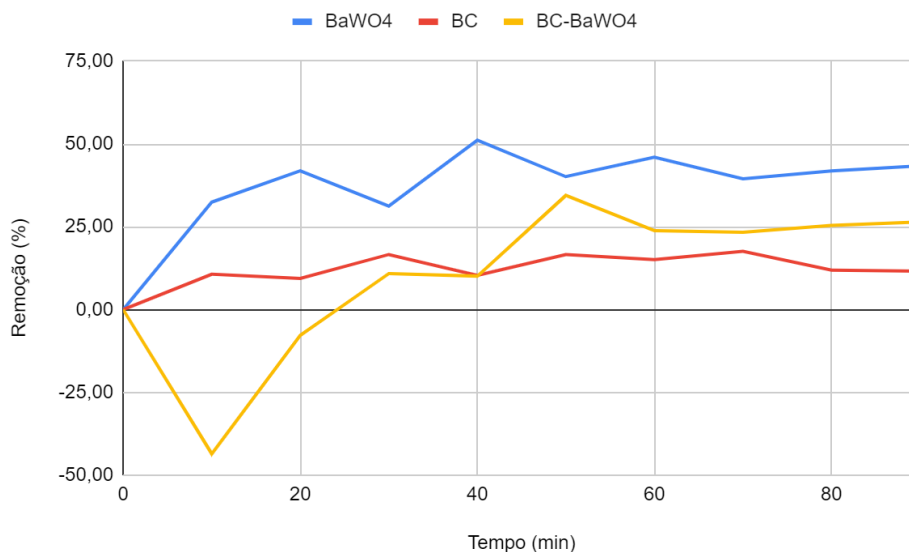
Figura 1 - Curva analítica de calibração obtida para o azul de metileno utilizando a técnica de Espectrofotometria na região do UV-vis, comprimento de onda, 664 nm.



Fonte: Autoria Própria (2022).

A Figura 2 apresenta a remoção percentual de azul de metileno com o tempo para BaWO_4 , BC, e do compósito BC- BaWO_4 .

Figura 2 - Remoção percentual do corante azul de metileno com tempo em experimentos de fotocatalise na presença de radiação ultravioleta para BaWO_4 , BC, e BC- BaWO_4 .



Fonte: Autoria Própria (2023).

Por meio da análise da Figura é perceptível que, na presença dos pós cerâmicos de BaWO_4 , houve maior remoção percentual de corante azul de metileno, de 43,4%, após 90 min de ensaio, ao passo em que, nesse mesmo período, a remoção do corante na presença do compósito foi de cerca de 26,5% e na presença de CB foi de apenas 11,6%. Denota-se que a maior remoção percentual do corante azul de metileno na presença dos pós cerâmicos de BaWO_4 é devido à maior área de superfície de contato entre os nanocristais do fotocatalisador e as moléculas de azul de metileno, promovendo uma maior remoção percentual no tempo considerado. Quando associado à celulose bacteriana, os cristais de BaWO_4 ficam adsorvidos na superfície das nanofibrilas de celulose, de forma que se tornam menos disponíveis para catalisar as reações de fotodegradação. Com relação às membranas de BC o mecanismo de remoção de corantes é apenas a adsorção que, neste caso, apresenta-se como menos eficiente que a fotocatalise.

A fim de avaliar a remoção de corantes por adsorção em BC e BC- BaWO_4 , os experimentos foram repetidos na ausência da luz UV por um tempo mais prolongado, a saber 24 horas. Os resultados de remoção percentual foram de 52,9% para BC e de 56,73% para BC- BaWO_4 . Apesar de a remoção do corante via mecanismo de adsorção ter sido aparentemente mais significativa para o compósito do que para a celulose bacteriana pura, os ensaios de adsorção devem ser repetidos para que tenhamos uma maior confiabilidade sobre estes últimos resultados obtidos, haja vista que houve muitas oscilações de leitura da absorbância durante a execução do experimento.

A comparação direta entre os resultados obtidos com o fotocatalisador BaWO_4 e os compostos de celulose bacteriana sugere que o BaWO_4 é mais eficiente na degradação do corante azul de

metileno em comparação com a celulose bacteriana. A taxa de remoção significativamente maior submetida com o BaWO_4 indica sua capacidade superior de catalisar a degradação do corante alvo sob exposição à radiação UV.

Os resultados obtidos neste estudo fornecem informações importantes sobre a eficácia da degradação fotocatalítica do azul de metileno usando diferentes fotocatalisadores. A maior taxa de remoção observada com o BaWO_4 reforça seu potencial como um fotocatalisador eficaz para aplicações de degradação de corantes. Além disso, a análise das curvas de degradação permite uma compreensão mais aprofundada das cinéticas de deficiência e das capacidades de cada fotocatalisador em diferentes estímulos da reação.

Em resumo, os resultados apresentados neste estudo foram conduzidos para a compreensão da eficácia da fotocatalise na degradação do azul de metileno e destacam a superioridade do BaWO_4 em relação ao compósito de celulose bacteriana. As informações foram importantes para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes contendo corantes por meio de processos fotocatalíticos.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A crescente preocupação ambiental relacionada à contaminação da água por corantes originários de processos industriais tem despertado a atenção. A complexidade estrutural desses corantes e suas propriedades xenobióticas apresentam desafios consideráveis para sua degradação, agravando as dificuldades no tratamento de efluentes. Nesse contexto, a fotocatalise surge como uma estratégia promissora para a reabilitação ambiental, utilizando fotocatalisadores para decompor poluentes orgânicos. O azul de metileno, um corante amplamente utilizado em várias indústrias, assume um papel no estudo da eliminação de corantes e contaminantes orgânicos presentes em soluções aquosas.

A presente pesquisa explorou o potencial de compósito de celulose bacteriana e tungstato de bário (BaWO_4) como agentes fotocatalíticos na desintegração de corantes em meios aquosos. A síntese do BaWO_4 por meio de precipitação química e a formulação de composto envolvendo a celulose bacteriana e o BaWO_4 forneceram resultados promissores. Sob a influência da radiação ultravioleta (UV), esses fotocatalisadores toleram a capacidade de degradar o azul de metileno, garantindo a redução dos poluentes presentes em soluções aquosas.

Os resultados obtidos destacaram que o BaWO_4 apresentou uma notável capacidade de remoção até 43,5% do corante, ao passo que a celulose bacteriana alcançou uma remoção de até 26,4% após 90 minutos de exposição à radiação UV. Esses percentuais evidenciam a eficiência desses

fotocatalisadores na aparência do azul de metileno, apontando para um potencial expressivo na mitigação da presença de corantes em águas provenientes de processos industriais.

5 Agradecimentos

Esse projeto foi efetuado devido ao comprometimento do orientador, que sempre esteve disponível para compartilhar de seus conhecimentos e auxílios que culminaram na evolução constante, também não poderia deixar de comentar sobre a participação e o apoio contínuo da aluna e participante, que se tornou indispensável para a evolução da iniciação científica. Agradecemos ao CNPq e ao IFTO pelo fomento e apoio para a execução do projeto que possibilitou a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ADITYA, T. *et al.* Surface modification of bacterial cellulose for biomedical applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 2, 2022. BAR
- BARZGARI, Z. *et al.* Solar photocatalytic activity of chemical solution-prepared barium tungstate nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 33, p. 36–41, 2015.
- BERNARDES, AA *et al.* Materiais SiO₂ -TiO₂ para manipulação fotocatalítica de diuron. **Química Nova**, v. 8, pág. 1343-1348, 2011.
- FORESTI, M. L. *et al.* Applications of bacterial cellulose as precursor of carbon and composites with metal oxide, metal sulfide and metal nanoparticles: A review of recent advances. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 447–467, 2017.
- GOEL, P. *et al.* High pressure phase transitions in barium tungstate. **Journal of Physics: Conferences Series**, v. 377, 2012.
- OLIVEIRA, SP. *et al.* Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, pág. 338–344, jun. 2013.
- PARK, H. *et al.* Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, p. 1-20, 2013.