OBTENÇÃO DE COMPÓSITO A BASE DE MICROFIBRAS DE PET/$BiVO_4$ E AVALIAÇÃO DE SUA PROPRIEDADE FOTOCATALÍTICA

OBTAINING A COMPOSITE BASED ON PET/$BiVO_4$ MICROFIBERS AND EVALUATING ITS PHOTOCATALYTIC PROPERTY

Railson S. Ribeiro[1*], Gricirene S. Correia [2] e Leonardo Tadeu B. Mendonça [3]

1 - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.
2 - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.
3 - Departamento de Tecnologia Química), Universidade Federal de Maranhão (UFMA). São Luís, MA, Brasil.
s.railson@acad.ifma.edu.br

RESUMO

O desenvolvimento sustentável nos últimos anos ganhou muita notoriedade em razão da busca de materiais que possam substituir produtos não renováveis. O vanadato de bismuto é um produto que está estudado em razão de suas propriedades, ele é um produto que possui boas propriedades fotocatalíticas, além disso está ganhando notoriedade em pesquisas no ramo de energia. O desenvolvimento sustentável também ajuda em problemas antigos, a poluição causada pelo descarte de garrafas PET causa muitos problemas visto que o PET leva em média 600 anos para se decompor no meio ambiente, além disso outro produto que causa muitos danos ao meio ambiente são os fármacos, quando estes são descartados em pias, eles vão direto para o esgoto e podem causar doenças e outros problemas ao meio ambiente, para a vida animal e os seres humanos, o trabalho proposto busca discutir sobre a utilidade de garrafas de PET reciclada e do vanadato de bismuto.

Palavras-chave: *desenvolvimento sustentável, vanadato de bismuto, fotocatalítica.*

ABSTRACT

Sustainable development in recent years has gained much notoriety due to the search for materials that can replace non-renewable products. Bismuth vanadate is a product that has been studied due to its properties, it is a product that has good photocatalytic properties, and is also gaining notoriety in research in the energy sector. Sustainable development also helps with old problems, pollution caused by the disposal of PET bottles causes many problems since PET takes an average of 600 years to decompose in the environment, in addition, another

product that causes a lot of damage to the environment is pharmaceuticals. , when these are discarded in sinks, they go straight to the sewer and can cause diseases and other problems in the environment, for animal life and humans, the proposed work seeks to discuss the usefulness of recycled PET bottles and vanadate of bismuth.

Keywords: *sustainable development, bismuth vanadate, photocatalytic.*

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável para o crescimento e desenvolvimento das nações receberam muita notoriedade nos últimos anos. A Agenda 2030 foi instituída com o objetivo de em 2030 atingir um mundo melhor para todos os povos e nações. A iniciativa busca avançar nas três dimensões do desenvolvimento sustentável – social, econômica e ambiental.

A proposta da Agenda 2030 é um plano de ação para pessoas, para o planeta e para a prosperidade estimulando as ações dos países na busca pelo desenvolvimento sustentável. Assim, são propostos os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que elencam 169 metas universais, cujo avanço é monitorado por 232 indicadores globais. Por exigir um planejamento de longo prazo para atingimento dos Objetivos, a Agenda 2030 deve perpassar diferentes governos que se sucederem, devendo se refletir nos planejamentos governamentais dos próximos quinze anos, influenciando planejamentos de médio e longo prazo.

Estratégias para mitigação de impactos ambientais é uma das ações a serem tomadas para a diminuição do cenário futuro de degradação ambiental, principalmente dos corpos hídricos que recebem cargas constantes de poluentes. Métodos de fotodegradação são os mais estudados para a eliminação de compostos orgânicos em água, agindo na quebra das moléculas poluentes pela ação da luz. Para que isto ocorra é necessário um material absorvedor de luz que converta a energia absorvida na formação de agentes oxidantes.

O vanadato de bismuto ($BiVO_4$) é um semicondutor do tipo n, de cor amarelada muito utilizado como pigmento em substituição ao sulfeto de cádmio e chumbo presente na maioria das tintas [1]. Devido a sua capacidade de absorção na região do visível, o $BiVO_4$ é amplamente utilizado em processos fotocatalíticos como decomposição de corantes e produção de hidrogênio [2].

A região de separação entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), chamada de *band gap*, do $BiVO_4$ é pequena, por isso é considerado um semicondutor e apresenta propriedades elétricas entre os materiais isolantes e condutores [3].

O $BiVO_4$ possui basicamente três estruturas cristalinas, sendo duas estruturas tetragonais e uma estrutura monoclínica [3]. A estrutura monoclínica é conhecida como scheelita e possui grupo espacial I2/b. As estruturas tetragonais são do tipo scheelita e zircônia com grupos espaciais de I41/a e I41/amd, respectivamente [4], [5].

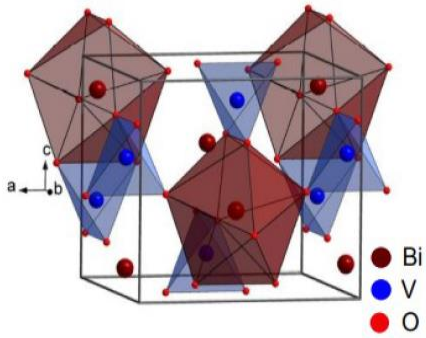


Fig. 1- Representação da estrutura tetragonal zircônia do $BiVO_4$. Fonte [6].

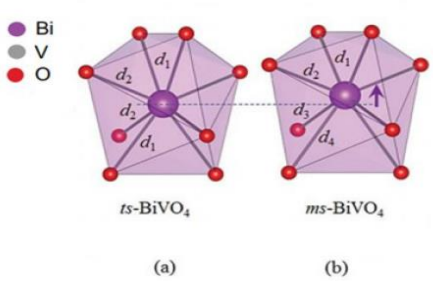


Fig. 2 - Representação da estrutura (a) tetragonal scheelita (ts) e (b) monoclínica scheelita (ms) do $BiVO_4$. Fonte [6].

O consumo de energia tende a aumentar e por consequência as demandas por fontes de energia continuam a aumentar com o desenvolvimento. O esgotamento dos combustíveis fósseis além de causar escassez de energia, também resulta em muitos problemas relacionados à poluição ambiental [3]. Dessa forma, é necessário buscar fontes de energia e tecnologias que não poluam o meio ambiente, que sejam relativamente baratas e abundantes e que possam fornecer à humanidade energia sustentável por um longo período são necessários.

Na agenda 2030, no seu objetivo 7- Energia limpa e acessível, visa garantir o acesso a fontes de energias fiáveis, sustentáveis e modernas para acesso universal com um preço acessível, para tal objetivo seja concluído está sendo reforçado a cooperação internacional para facilitar o acesso a pesquisa e tecnologias de energia limpa.

A fotocatálise atrai enorme interesse e tem sido considerada uma das tecnologias mais promissoras para amenizar os problemas energéticos e ambientais. A fotocatálise pode converter diretamente a energia solar em energia química e/ou elétrica útil em diferentes usos, como purificação do ar e da água, produção de hidrogênio a partir da separação fotocatalítica da água e para reações de foto-oxidação seletiva em compostos orgânicos [7], [8].

Materiais semicondutores, principalmente óxidos metálicos, têm sido largamente estudados e utilizados como fotocatalisadores [3]. O processo consiste na absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap* do material. Com isso, ocorre a excitação de um elétron da BV para a BC e um buraco (h^+) é gerado na banda de valência.

MATERIAIS E MÉTODOS

Hidrólise do PET

Inicialmente foi selecionado garrafas de PET de uma marca e utilizada para armazenamento de sabonete líquido. Estes foram fragmentados utilizando um furador de papel em tamanho homogêneo e circular como mostra a figura 3.



Fig. 3 – Fragmentos do PET.

A hidrólise dos flocos circulares de PET foi feita por refluxo utilizando uma manta de aquecimento e um condensador conectado a um balão de fundo redondo. Uma solução 10 $mol.L^{-1}$ de HNO_3 foi utilizada para promover a hidrólise numa temperatura de 120°C e por 2 horas. Após o processo de hidrólise os flocos foram lavados com água abundantemente e seca em estufa a 60°C por 2 horas.

Síntese do semicondutor $BiVO_4$ com PET hidrolisado

O processo da síntese do semicondutor $BiVO_4$ com PET hidrolisado inicia com a preparação uma solução ácida de 100,0 ml contendo ácido nítrico (9,4515 g), a solução foi levada para o agitador magnético e adicionado metavanadato de amônia (0,5848g) e o PET hidrolisado, o processo continuou até todo metavanadato de amônia estivesse solubilizado. Na solução foi adicionado óxido de bismuto (1,16g), a solução foi agitada por duas horas. A última etapa foi lavar o PET com o semicondutor $BiVO_4$ e deixar seca-lo, depois ocorre o processo de caracterizações. Para comparação de resultados foram feitas sínteses do $BiVO_4$ puro nas mesmas condições, mas sem os pellets.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 4 mostra a porcentagem da perda de massa do PET em função da temperatura, no gráfico é possível perceber que a uma perda de massa com o aumento da temperatura. Tal evento pode ter sido causado pela presença de água no pet.

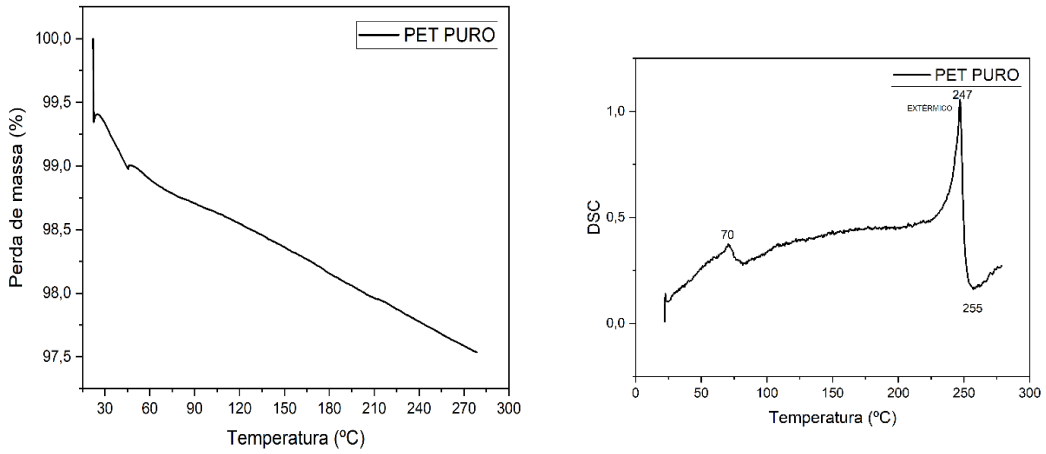


Fig. 4 - Caracterização TGA do PET não hidrolisado.

A figura 4 mostra que na temperatura de 247ºC o PET começa o processo de fundição. As figuras 3 e 4 mostram a influência da temperatura na perda de massa e no processo de fundição do PET.

A figura 5 mostra o resultado do FTIR do PET que passou pelo processo de hidrólise, é possível perceber que o PET hidrolisado em uma solução de 10 mol/L, comparando o gráfico com a literatura percebe que as deformações típicas do PET deveriam ser nas regiões de 2900 cm^{-1} para o grupo CH_3; 1715 e 730 cm^{-1} para o grupo C=O; 1460 e 977 cm^{-1} para o EG; e 1250 cm^{-1} para o grupo (C=O)-O segundo [9], na imagem percebe que não são nas mesmas regiões, tal evento é explicado pela quebra das cadeias por meio do processo de hidrolise.

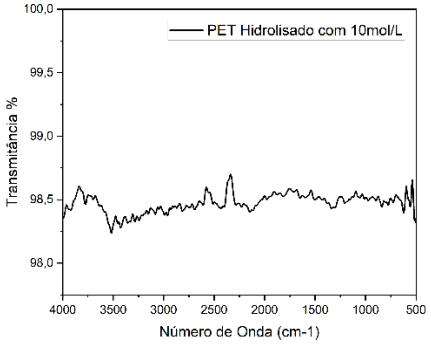


Fig. 5 - FTIR do PET hidrolisado com 10mol/L

A figura 6 mostra os padrões do DRX do $BiVO_4$ de três amostras preparadas com concentrações de HNO_3 diferentes. AM01 foi preparada com uma concentração de HNO_3 menor, a AM02 foi preparada com uma concentração um pouco maior e a AM03 foi preparada com a concentração maior. Analisando o difratograma das três amostras percebe uma diferença nos picos, logo percebe a influência do HNO_3. No pico $2\theta = 24{,}4°$ percebe a estrutura tetragonal Zircon (z-t) and (JCPDS no. 14-0133) e no pico $2\theta = 28{,}8°$ a estrutura monoclinica scheelita (s-m) (JCPDS no. 14-0688).

Para as amostras de BiVO4 obtidas por precipitação sem a presença do PET observou-se picos estreitos e bem definidos evidenciando a alta cristalinidade das amostras e o alto grau de ordenamento estrutural a longo alcance. Comparando a amostras percebe-se que a AM03 e

AM04 possui picos mais bem definidos e estreitos que a AM01, esse fato ocorre em razão da concentração de HNO_3 que foi utilizada, quanto maior a concentração de HNO_3 que será usada, o $BiVO_4$ tende a ter picos mais estreitos e bem definidos. Isto indica que ao produzir as fibras a partir dos pellets com o semicondutor obtido nestas mesmas condições é possível obter um compósito polímero-semicondutor com alta cristalinidade.

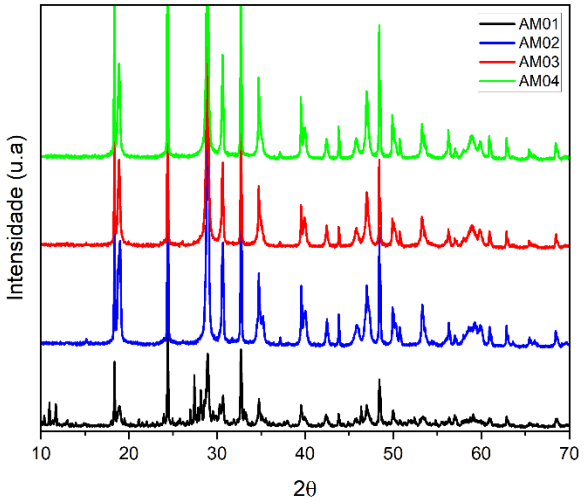


Fig. 6 - DRX das amostras de $BiVO_4$ em diferentes concentrações de ácido

O PET que passou pelo processo de hidrolise e depois foi adicionado a síntese do $BiVO_4$ foi transformado em fibra por meio do processo *melt spinning*, onde o processo ocorre pelo aumento de temperatura até o ponto de fusão do polímero. O processo de transformação do PET em fibra foi realizado em uma temperatura de 260ºC, além disso foi usado 5 gramas de PET, no final do processo percebeu-se que a massa de fibra foi inferior a 5gramas. Visualmente percebe-se que o $BiVO_4$ aderiu a fibra pela mudança de cor para o amarelo, característico para o vanadato.

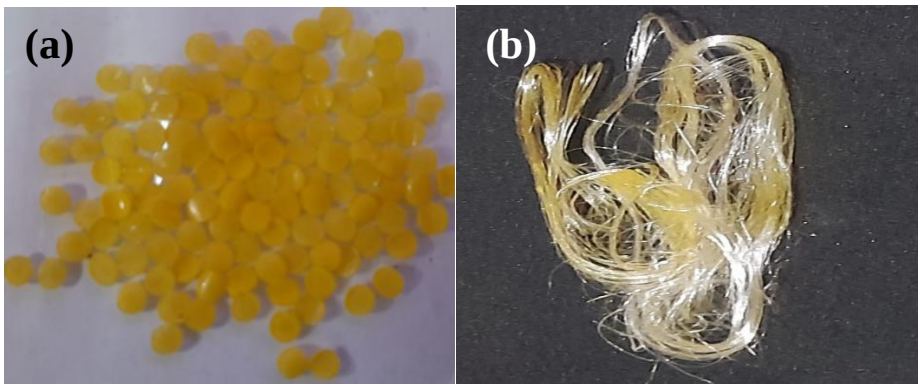


Fig. 7 – (a) Pellets com $BiVO_4$ formados *in situ* e (b) Fibras produzidas a partir dos pellets/$BiVO_4$

CONCLUSÕES

No trabalho foram obtidas estruturas de vanadato de bismuto ($BiVO_4$) com duas estruturas cristalinas tetragonal scheelita e monoclínica scheelita. Percebeu que a que alguns fatores influenciam na estrutura cristalina do $BiVO_4$, no qual pode ser destacado a concentração de ácido de nitrito e também a concentração de óxido de bismuto e metavanadato de amônia.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão, A Central Analítica de Química da Ufma, CEMAT, PPGEM

REFERÊNCIAS

[1] ZHANG, Li; CHEN, Dairong; JIAO, Xiuling. Monoclinic structured BiVO4 nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 6, p. 2668-2673, 2006.

[2] SMILYK, V. O.; FOMANYUK, S. S.; KOLBASOV, G. Y.; RUSETSKYI, I. A.; VOROBETS, V. S. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO4 and BiVO4/WO3 films. Research on Chemical Intermediates, v. 45, n. 8, p. 4149–4161, 2019. DOI: https://doi.org/10.1007/s11164-019-03897-y.

[3] ALMEIDA, Karine Alves de et al. Nanoestruturas de BiVO4 obtidas via método hidrotérmico de micro-ondas e avaliação da sua atividade fotocatalítica. 2022.

[4] PARK, Y.; MC DONALD, K. J.; CHOI, K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. Chemical Society Reviews, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013. DOI: https://doi.org/10.1039/C2CS35260E.

[5] NAGABHUSHANA, G. P.; TAVAKOLI, A. H.; NAVROTSKY, A. Energetics of bismuth vanadate. Journal of Solid State Chemistry, v. 225, p. 187–192, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.12.030.

[6] EDUARDO, A. C. Estudo da eficiência fotocatalítica de heteroestruturas de BiVO4/CePO4. 2020. 152 f. Dissertação (Doutorado em Ciências Exatas e Tecnológicas) - Universidade Federal de Catalão, Catalão, 2020.

[7] EL-ROZ, M.; BAZIN, P.; DATURI, M.; THIBAULT-STARZYK, F. On the mechanism of methanol photooxidation to methylformate and carbon dioxide on TiO2: An operando-FTIR study. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 17, n. 17, p. 11277–11283, 2015. DOI: https://doi.org/10.1039/C5CP00726G.

[8] SUN, X.; JIANG, S.; HUANG, H.; LI, H.; JIA, B.; MA, T. Solar Energy Catalysis. Angewandte Chemie - International Edition, v. 61, P. 1-18, 2022. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.202204880.

[9] VANINI, G.; CASTRO, E. V. R.; FILHO, E. A. S.; ROMÃO, W. *Despolimerização Química de PET Grau Garrafa Pós-consumo na Presença de um Catalisador Catiônico, o Brometo de Hexadecil-trimetrilamônio (CTAB).* Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Revista Polímeros, vol. 23, Nº. 3, p. 425-431, 2013.