



UEPB

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM LICENCIATURA EM QUÍMICA**

CAMILA MENDES SOUSA

**NANOPARTÍCULAS DO ANÁLOGO DE CROMO DO AZUL DA PRÚSSIA
APLICADO NA FOTOCATÁLISE DO CORANTE VIOLETA CRISTAL**

**CAMPINA GRANDE
2023**

CAMILA MENDES SOUSA

**NANOPARTÍCULAS DO ANÁLOGO DE CROMO DO AZUL DA PRÚSSIA
APLICADO NA FOTOCATÁLISE DO CORANTE VIOLETA CRISTAL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Estadual da Paraíba,
como requisito parcial à obtenção do título
de graduação em Licenciatura em
Química.

Orientador: Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves

**CAMPINA GRANDE
2023**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S725n Sousa, Camila Mendes.
Nanopartículas do análogo de cromo do azul da Prússia aplicado na fotocatalise do corante violeta cristal [manuscrito] / Camila Mendes Sousa. - 2023.
29 p. : il. colorido.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Coordenação do Curso de Licenciatura em Química - CCT. "

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Espectroscopia. 3. Nanopartículas. 4. Indústria têxtil. I. Título

21. ed. CDD 660

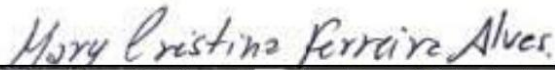
CAMILA MENDES SOUSA

**NANOPARTÍCULAS DO ANÁLOGO DE CROMO DO AZUL DA PRÚSSIA
APLICADO NA FOTOCATÁLISE DO CORANTE VIOLETA CRISTAL**

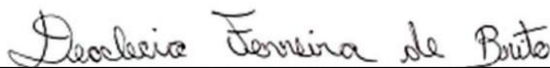
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Estadual da Paraíba,
como requisito parcial à obtenção do título
de graduação em Licenciatura em
Química.

Aprovada em: 15/09/2023.

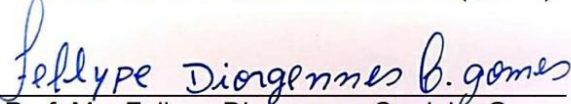
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Deoclécio Ferreira de Brito
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Me. Fellype Diorgennes Cordeiro Gomes
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

A Deus.
Aos meus pais.
As minhas irmãs.
Aos meus sobrinhos, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu grandioso, poderoso e maravilhoso Deus, meu Paizinho, minha companhia fiel, é quem não me deixa sentir sozinha, nem por um momento. Entrego a Ele meus sonhos, meus planos e só peço que a vontade dele seja feita em cada detalhe da minha vida. O sinto comigo a cada passo, me guiando, me direcionando e sussurrando em meu ouvido: “filha, você consegue!”. Como eu poderia agradecer por tanto? Sinto que nunca será suficiente. Então, a Ele, meu Pai, dedico a minha vida e tudo que eu fizer. A concretização dessa Graduação, um dos maiores desafios que já passei, bem como um dos maiores sonhos, é para honra e glória do nome de Jesus Cristo. Obrigada, meu Deus, por Tua bondade sem fim! Existo para te adorar.

Agradeço a minha mãe, meu pai e minhas irmãs pelo amor sem limites, pelas orações e ajuda em tudo que preciso. Amo vocês!

Agradeço ao meus amigos. Eles foram muito importantes para minha formação profissional e pessoal. A minha turma 2019.1 eu só tenho a agradecer por terem sido compreensivos, terem me acolhido e por termos essa convivência de grupo que é muito importante.

A minha orientadora Mary Cristina Ferreira Alves, pela paciência, confiança e orientação, mostrando os melhores caminhos

Aos colegas que fazem parte do MATIPECA e do LabSIQ-UEPB, em especial ao doutorando Fellype Diorgennes por todo suporte no desenvolvimento do trabalho e a mestranda Marcilanne Flausino, pelo apoio nos testes fotocatalíticos

A UEPB, departamento e a coordenação de Licenciatura em Química por todo aporte na realização deste trabalho

A banca examinadora os professores Deoclécio de Brito e Fellype Diorgennes por se prontificar na avaliação, trazendo contribuições valiosas para melhoria do meu trabalho., aos professores

A UFPB pelas análises realizadas no NPE- LACOM

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

“Você tem um sonho? Não deixe os outros te derrubarem, lute por aquilo que você acredita.”

(Justin Bieber)

RESUMO

As nanopartículas derivadas do azul da Prússia e seus análogos tem ganhado atenção de pesquisadores devido suas inúmeras aplicações em biomedicina, biosensores, ressonância por imagem, terapia fototérmica, catalise e fotocatalise heterogênea para aplicação na remediação ambiental. A contaminação da água por meio do descarte de efluentes industriais têxteis tem sido um grande problema a enfrentado devido a toxicidade destes compostos orgânicos resistentes. Neste contexto, o corante violeta cristal vem sendo amplamente utilizado no tingimento têxtil e em diversas áreas, tornando necessário a busca de metodologia para sua remoção do meio ambiente. Assim, o objetivo é preparar e caracterizar nanopartículas do análogo de cromo do azul da Prússia (CrNPsAP) pelo método duplo precursor e aplicar no processo de fotocatalise com corante VC na concentração de 10 ppm utilizando luz UVC. As nanopartículas foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IR) e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta (UV-Vis). Através das caracterizações foi possível confirmar a eficiência do método de síntese para preparação das nanopartículas de cromo análogos do Azul da Prússia, CrNPsAP. Os padrões de DRX e cartas cristalográficas JCPDS, confirmaram a fase cúbica do complexo azul da Prússia associado a modificação do Cr^{3+} . Nos espectros de infravermelho observamos a presença de bandas características do CrNPsAP e nos espectros de Uv-visível bandas características do complexo, bem como, a obtenção do valor do band gap (2.7 eV) do material. Em relação a aplicação das nanopartículas na degradação do corante, este apresentou eficiência de 33, 47% em 3 horas de monitoramento.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea; espectroscopia; nanopartículas; industria têxtil.

ABSTRACT

Nanoparticles derived from Prussian blue and its analogues have gained attention from researchers due to their numerous applications in biomedicine, biosensors, resonance imaging, photothermal therapy, catalysis and heterogeneous photocatalysis for application in environmental remediation. Water contamination through the disposal of textile industrial effluents has been a major problem due to the toxicity of these resistant organic compounds. In this context, crystal violet dye has been widely used in textile dyeing and in several areas, making it necessary to search for a methodology for its removal from the environment. Thus, the objective is to prepare and characterize nanoparticles of the chromium analogue of Prussian blue (CrNPsAP) by the double precursor method and apply it to the photocatalysis process with VC dye at a concentration of 10 ppm using UVC light. The nanoparticles were characterized by x-ray diffraction (XRD), spectroscopy in the infrared region (IR) and electronic spectroscopy in the ultraviolet region (UV-Vis). Through the characterizations, it was possible to confirm the efficiency of the synthesis method for preparing chromium nanoparticles analogues of Prussian Blue, CrNPsAP. The XRD patterns and JCPDS crystallographic charts confirmed the cubic phase of the Prussian blue complex associated with the Cr³⁺ modification. In the infrared spectra we observed the presence of bands characteristic of CrNPsAP and in the UV-visible spectra bands characteristic of the complex, as well as obtaining the band gap value (2.7 eV) of the material. Regarding the application of nanoparticles in the degradation of the dye, it showed an efficiency of 33.47% in 3 hours of monitoring.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; spectroscopy; nanoparticles; textile industry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura molecular do corante violeta cristal (VC).....	12
Figura 2	Representação da célula unitária da estrutura cristalina do azul da Prússia.....	15
Figura 3	Representação da estrutura cristalina do AP (A) solúvel e (B) insolúvel.....	16
Figura 4	Representação da célula unitária do análogo de azul da Prússia.....	17
Figura 5	Procedimento experimental da síntese de NPsAP.....	19
Figura 6	Ilustração do fotoreator utilizado no teste fotocatalítico.....	21
Figura 7	Padrões de DRX do CrNPsAP obtido pelo método duplo precursor...	22
Figura 8	Espectros de absorção na região do IR do CrNPsAP.....	23
Figura 9a	Espectros de absorção na região do UV-vis (a) CrNPsAP em solução.....	24
Figura 9b	(b) <i>Band Gap</i> obtido pelo espectro de absorção do CrNPsAP sólido.....	24
Figura 10	Espectros de absorção no UV-visível da solução de VC e após fotocatalise utilização do CrNPsAP.....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas, pureza e fabricantes.....	18
Tabela 2 – Porcentagem de degradação do corante violeta cristal (VC).....	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP	Azul da Prússia
AAP	Análogo de azul da Prússia
CrNPsAP	Nanopartículas do análogo de cromo do azul da Prússia
DRX	Difração de raios X
IR	Região Infravermelho
NPsAP	Nanopartículas de Azul da Prússia
PM	Peso Molecular
UV-Vis	Ultravioleta visível
VC	Violeta Cristal

SUMÁRIO

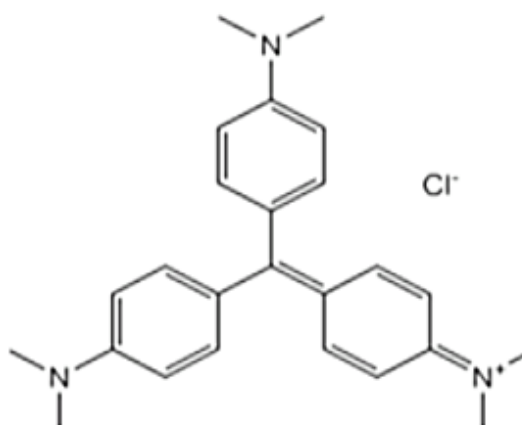
1	INTRODUÇÃO	12
2	METODOLOGIA	18
2.1	Procedimento experimental.....	18
2.2	Síntese de nanopartículas do análogo de Cromo do Azul da Prússia (CrNPsAP).....	18
2.3	Caracterização das nanopartículas de CrNPsAP	19
2.3.1	<i>Difração de raios x (DRX)</i>	19
2.3.2	<i>Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta (UV-Vis)</i>	20
2.3.3	<i>Espectroscopia vibracional na região Infravermelho (IR)</i>	20
2.4	Condições experimentais do teste fotocatalítico	20
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4	CONCLUSÃO	26
	REFERÊNCIAS	27

1 INTRODUÇÃO

O descarte de efluentes industriais, principalmente corantes, utilizados em tecidos, papéis, látex, medicamentos, cosméticos e alimentos, tem se tornado um dos grandes desafios para os ambientalistas e comunidade científica, devido a sua elevada carga de contaminação nos corpos hídricos. Os corantes são utilizados em grande escala nos processos de tingimento das fibras têxteis, e são lançados ao meio ambiente sem tratamento adequado. Devido à toxicidade e complexidade de suas estruturas, sua maioria apresenta resistência aos processos de degradação (ZARRIN et al, 2020).

O corante violeta cristal (VC) ou violeta de metila, pertencente ao grupo trifenilmetano (Figura 1), e apresenta banda de absorção máxima em 583 nm. É um composto catiônico que possui alta reatividade e também conhecido por causar irritação nos olhos, pele e aparelho digestivo (MOHANTY et al., 2020). Seu principal uso é no tingimento têxtil, no entanto é aplicado como indicador de pH. Na medicina, ele é conhecido como violeta de genciana, usado para classificar bactérias, é também largamente utilizado nas tintas de canetas esferográficas azuis (REHMAN et al., 2017).

Figura 1: Estrutura molecular do corante violeta cristal (VC)



Fonte: adaptada REHMAN et al., 2017.

Neste sentido, a busca por métodos eficientes no tratamento destes efluentes têxteis tem sido bem explorado pela comunidade científica. Neste contexto, os

processos oxidativos avançados (POA's) destacam-se devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Tais processos possuem a capacidade de mineralizar os poluentes transformando contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (WAKI et al., 2020).

Dentre estes processos, a fotocatalise heterogênea, se destaca como grande aliada na degradação destes poluentes. Esta se baseia na absorção da radiação luminosa através de um semicondutor, que resulta na excitação de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), levando à formação de pares de cargas positivas (buracos ou h^+) e negativas (elétrons ou e^-), responsáveis pela formação dos radicais na BV e BC, e conseqüentemente, estes radicais pela degradação dos poluentes orgânicos (HONÓRIO et al., 2018).

Os semicondutores são utilizados como fotocatalisadores nas reações de degradação dos compostos orgânicos estes apresentam papel fundamental no processo de degradação. Os óxidos a base SnO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , NiO , WO_3 , vêm sendo utilizados por serem considerados bons semicondutores, e por apresentarem excelentes resultados na fotocatalise dos poluentes orgânicos, especificamente corantes têxteis (DAS et al., 2018). Neste contexto, as nanopartículas de Azul da Prússia (AP) e seus análogos tem chamado atenção devido a suas características e propriedades intrínsecas destes materiais e seu potencial em aplicações.

Os primeiros estudos relacionados a estrutura do azul da Prússia datam de 1936, por Keggin e Miles através de difratometria de raios-X para demonstrar a estrutura química e cristalina do azul da Prússia. Contudo, seu maior destaque se deu a partir de 1978 quando Neff publicou o primeiro trabalho envolvendo o azul da Prússia modificando eletrodos (SILVA, 2023).

O Azul da Prússia é descrito como o primeiro composto inorgânico tipicamente sintetizado a partir de uma solução contendo ânions hexacianetos ferrosos e cátions férricos na presença de cátions de metais alcalinos. Com fórmula estrutural $(Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O)$, o azul da Prússia é um composto de coordenação de valência mista, pois estão presentes átomos de ferro em diferentes estados de oxidação (Fe^{2+}/Fe^{3+}). A cristalização leva a uma estrutura cúbica de face centrada ($a = 10,2 \text{ \AA}$) (SILVA, 2018).

O AP e seus análogos vem ganhando atenção devido à sua cinética comparável com óxidos metálicos e relativamente de baixo custo. O azul da Prússia tradicional consiste em centros Fe^{III} e Fe^{II} ligados por pontes de cianeto em uma

estrutura de coordenação octaédrica. Quando um dos metais centros é substituído por outro metal, o material resultante é conhecido como Análogos do azul da Prússia, mantendo a forma AP original. Desta forma, há uma série de análogos substituindo o Fe(II) e/ou Fe(III) por Cr, Co, Ni, Mn, Cu e Zn indicando grande quantidade de compostos com diferentes aplicações. Além disso, os estados de oxidação podem ser diferentes do AP tradicional, sendo dupla ou triplamente carregada positivamente (COSTA, 2018; MOREIRA, 2022).

Um análogo do azul da Prússia polinuclear de grande interesse e que daremos destaque neste trabalho é o cromo. Conhecido como hexacianoferrato de cromo (III) é obtido pela substituição de Fe^{III} com íons Cr^{III}. O cromo (III) hexacianoferrato (II) é de particular interesse no desenvolvimento de sensores químicos. Neste composto, os orbitais híbridos fornecem novos orbitais, baseados na teoria do campo cristalino, para o catalisador reduzir o peróxido de hidrogênio. Em outras palavras, as propriedades deste composto recém-gerado podem fornecer uma adequada superfície de energia para que o caminho catalítico ocorra (LIN, 1998).

O hexanoferrato de cromo assim como outros análogos exibe propriedades redox atrativas em termos de eletroatividade do modo e da sorção de cátions eletrolíticos. Em particular, o HCFCr é caracterizado por respostas bem definidas, reversíveis e reprodutivas em eletrólitos de suporte contendo não apenas íons potássio (K⁺), mas outros cátions de metais alcalinos, como lítio (Li⁺), sódio (Na⁺), rubídio (Rb⁺), cézio (Cs⁺) e amônio (NH₄⁺). A estrutura do cromo (III) hexacianoferrato (II) é cubica de fase centrada, com base em um relatório (LIN, 1998).

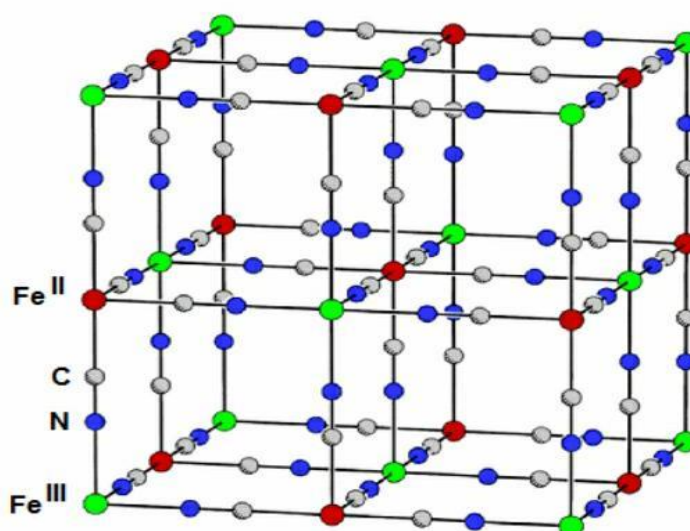
O azul da Prússia pode ser considerado um material multifuncional, com aplicações que se estendem em diversas áreas, como sensores, dispositivos de armazenamento de energia, adsorventes e catalisadores. Os campos de aplicação para o AP se estendem até a nanomedicina, com possibilidades no tratamento do câncer. Além disso, é um material não-tóxico, de baixo custo e fácil processamento. (SILVA, 2018).

Nanopartículas de azul da Prússia (NPsAP) são um nanomaterial que apresenta propriedades únicas e uma excelente biocompatibilidade. Recentemente, tem havido um interesse crescente na síntese e investigações de novas nanopartículas derivadas de azul da Prússia e seus análogos, devido suas inúmeras aplicações em biomedicina, (bio) sensores, diagnóstico de ressonância por imagem, terapia fototérmica, catalise, entre outros. Além disso, os NPsAP são utilizados como

agentes de coloração em experimentos histológicos e como agentes quelantes (para remoção de metais pesados e toxicidade) (MUKHERJEE, et al., 2015; GAUTAM, et al., 2018).

Dados experimentais mostram que, no azul da Prússia, os átomos de Fe(II) e Fe(III) estão, preferencialmente, ligados aos átomos de carbono e nitrogênio, respectivamente, sendo o primeiro sítio de spin baixo e o segundo de spin alto (BAZAN, 2018). Assim, cada sítio Fe^{2+} coordena-se octaédricamente por seis unidades $-\text{CN}$ e cada sítio Fe^{3+} se liga a seis unidades $-\text{NC}$ conforme a representação esquemática de sua célula unitária presente na Figura 2 (COSTA, 2018). A forma como os átomos estão coordenados na estrutura faz com que sejam favorecidas fortes interações magnéticas e metálicas (TEIXEIRA, 2016).

Figura 2 - Representação da célula unitária da estrutura cristalina do azul da Prússia

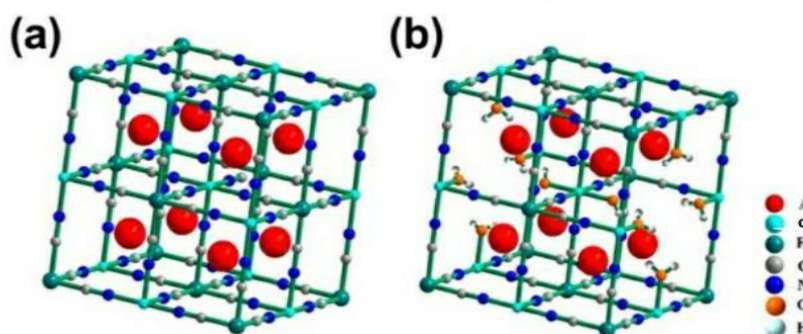


Fonte: COSTA, 2018.

Keggin e Miles propuseram duas estruturas com diferentes estequiometrias para o azul da Prússia; a primeira dita como “solúvel” ($\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$) com apenas cianetos como ligantes, e a segunda “insolúvel” ($\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$) com cianetos e moléculas de água como ligantes (Figura 02) (BAZAN, 2018). Na forma “solúvel”, os íons K^+ ou íons de raios hidrodinâmicos semelhantes ocupam as cavidades dos sítios intersticiais, ao passo que na estrutura “insolúvel” o excesso de íons Fe^{3+} substituem os íons potássio nessas vacâncias intersticiais. Portanto, está classificação não possui

nenhuma relação com a verdadeira solubilidade do material, uma vez que ambas as estruturas são essencialmente insolúveis em água (COSTA, 2018).

Figura 3 – Representação da estrutura cristalina análogo do AP (A) solúvel e (B) insolúvel

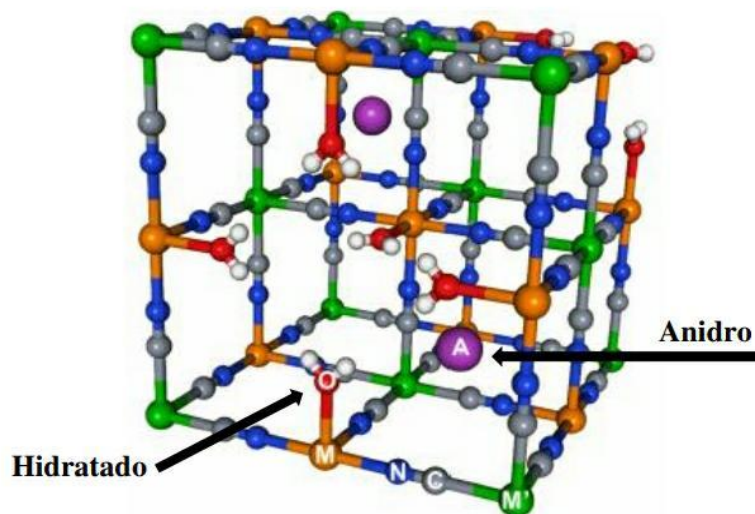


Fonte: SILVA, 2023.

Além do azul da Prússia, seus análogos são nanomateriais que despertam grande interesse por ser um complexo de valência mista, principalmente por possuir propriedades estruturais particulares, fazem parte dos hexacianometalatos (HCM), de fórmula geral $AM[M'(CN)_6]$ (MARTINS, 2015). Os análogos do AP apresentam dois tipos de estrutura cúbica cristalina: 1) anidro, representada como $A^I M_A^{II} [M_B^{III}(CN)_6]$, em que M_A e M_B são íons de metais de transição caracterizada pela presença de A, que é um íon alcalino ocupado nos sítios intersticiais e, 2) hidratada ($M_A^{II} [M_B^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot zH_2O$), representada por moléculas de água coordenadas e não-coordenadas, como pode-se ver na figura 4. As propriedades também irão diferir de acordo com cada estrutura (TEIXEIRA, 2016).

Os análogos de azul da Prússia permitem múltiplas modificações de sua composição química do azul da Prússia, mantendo a estrutura cristalina geral do sistema. Essas mudanças, incluem modificações substitucionais e intersticiais, incluindo a presença de diferentes metais de transição tanto na esfera de coordenação interna quanto na esfera de coordenação externa, ou a presença de mais de um metal de transição na esfera de coordenação externa, que levam a uma série de novos compostos. Essas mudanças, às vezes, podem resultar em fases estruturais e compostos não estequiométricos (OLIVEIRA, 2019; SILVA, 2023).

Figura 4 – Representação da célula unitária do análogo de azul da Prússia



Fonte: TEIXEIRA, 2016.

Os análogos de azul da Prússia formam uma grande classe de compostos inorgânicos que apresentam propriedades eletrônicas, químicas, magnéticas, eletroquímicas, volume poroso largo e ótica, com aplicações em dispositivos, adsorção de hidrogênio, ímãs moleculares. Suas propriedades têm potencial também para remoção de césio como um excelente material adsorvente (TEIXEIRA, 2016). Além disso nanopartículas de azul da Prússia e seus análogos são amplamente utilizados como magnéticos agentes de contraste de ressonância magnética devido às suas fortes propriedades magnéticas (GAUTAM, et al., 2018).

Para explorar ao máximo as propriedades adquiridas pelas nanopartículas e aplicá-las no cotidiano é necessário a produção controlada, tanto em tamanho, morfologia, composição química e estrutura cristalina. Diante as características e potencialidades em aplicação das nanopartículas de AP, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanopartículas de análogo de azul da Prússia solúvel pelo método de precursor duplo, para aplicação no processo fotocatalise heterogênea para degradação do corante Violeta Cristal (VC).

2 METODOLOGIA

2.1 Procedimento experimental

Vários métodos têm sido utilizados para preparar NPsAP. De acordo com as estratégias sintéticas, os métodos de preparação de NPsAP podem ser divididos em síntese de precursor duplo e precursor simples (HU, et al., 2009).

No presente trabalho as nanopartículas de AP, foram sintetizadas pelo método do precursor duplo. A tabela 1 apresenta os reagentes utilizado juntamente com suas informações relacionadas a pureza e fornecedor.

Tabela 1 – Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas, pureza e fabricantes.

REAGENTES	FÓRMULA	PUREZA	FABRICANTE
NITRATO DE CROMO (III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	P.A	Vetec
FERROCIANETO DE POTÁSSIO	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	98,5%	Dinâmica
ÁCIDO CÍTRICO ANIDRO	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	PM= 192,13	Synth

Fonte: O autor, 2023.

2.2 Síntese de nanopartículas do análogo de Cromo do Azul da Prússia (CrNPsAP)

O CrNPsAP foi sintetizado pelo método duplo precursor, adaptado do trabalho KANDANAPITIYE et al (2013). Uma solução aquosa de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (1 mM, 50 mL) contendo 200 mg de ácido cítrico anidro (PM médio = 192,13) foi preparado sob agitação e aquecimento até 60° C em seguida adicionado lentamente a um solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1 mM, 50 mL), previamente preparada, sob vigorosa agitação e temperatura de 60° C, resultando em uma ligeira mudança de cor para verde. Após a total adição do Nitrato de Cromo (III) com ácido cítrico anidro, foi realizada a lavagem, onde foi adicionada acetona P.A. em seguida foi centrifugado a uma rotação de 8000 rpm, por 95 min, em temperatura de 25°C. Por fim o material decantado foi

seco a uma temperatura de 100° C. A figura 4 demonstra o procedimento experimental realizado.

Figura 5 - Procedimento experimental da síntese de CrNPsAP



Fonte: O autor, 2023.

2.3 Caracterização das nanopartículas de CrNPsAP:

As técnicas utilizadas para a caracterização neste trabalho foram: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis e Espectroscopia Vibracional na Região Infravermelho (IR). Todas as caracterizações foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - LACOM, da UFPB, através de uma parceria consolidada com o grupo de pesquisa.

2.3.1 Difração de raios-x (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica utilizada para investigar a estrutura de materiais cristalinos. Esta depende de algumas condições, tais como: diferença de caminho que percorre os raios-X e comprimento de onda da radiação incidente (ANTONIASSI, 2010). Quando uma amostra é submetida a um feixe de raios-x, os elétrons dos seus átomos ou íons que se encontram na trajetória do feixe irão dispersar uma fração dessa radiação em todas as direções. (CALLISTER, 2008), (CULLITY, 1978)

As amostras foram analisadas utilizando um difratômetro de raios-X DRX-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. As

fendas utilizadas foram: divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de $2\theta = 10-90^\circ$ com passo $0,02^\circ$ de e tempo 60 s.

2.3.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta (UV-Vis)

A energia absorvida pela amostra é quantizada na espectroscopia UV-Vis, ocasionando sobreposição da absorção eletrônica a subnível rotacionais e vibracionais, com isso, o espectro UV-Vis possui aspecto de uma larga banda. As principais particularidades das bandas de absorção são: posição e intensidade, o comprimento de onda da radiação localiza-se no baricentro de absorção, uma vez que a energia é equivalente a necessária para ocorrer a transição (SKOOG et al, 2007).

Os espectros de absorção na região do UV-vis, para as amostras, foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro de marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm.

2.3.3 Espectroscopia vibracional na região Infravermelho (IR)

A absorção de radiação na faixa que corresponde ao infravermelho fornece energia suficiente para que ocorra vibrações nas ligações entre os átomos de uma molécula, correspondendo a alteração de energia na ordem de 8 a 40 KJ/mol (PAVIA et al., 2009). Assim quando um feixe de radiação infravermelho incide sobre a amostra, determinada fração dessa radiação incidente é absorvida a uma determinada energia, a energia em que qualquer pico aparece no espectro corresponde a frequência de vibração de parte da molécula. (STUART, H. BARBARA; GEORGE, BILL; MCLNTYRE, 1996).

As amostras foram analisadas utilizando um espectrofotômetro IRPRESTIGE-21, da marca SHIMADZU. Pelo método de pastilha de KBr. A varredura foi feita de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

2.4 Condições experimentais do teste fotocatalítico

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados no LabSIQ/CCT/UEPB com o corante violeta cristal. Os parâmetros utilizados para os testes foram: concentração

da solução do corante (10 ppm), massa do catalisador (0,1 g), tempo reacional (0, 1, 2 e 3 h). As bandas de absorção do corante foram monitoradas utilizando um espectrofotômetro Uv-vis. Os ensaios foram realizados em triplicata, a fim de minimizar a margem de erros dos resultados, utilizando um fotoreator, contendo três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W ($\lambda = 254$ nm) de potência cada, fixadas na parte superior do fotoreator, conforme apresentado na figura 5. No entanto, no presente trabalho, apenas uma lâmpada foi utilizada, visando manter a temperatura interna do reator próxima da temperatura ambiente (29 °C).

Figura 6 – Ilustração do fotoreator utilizado no teste fotocatalítico

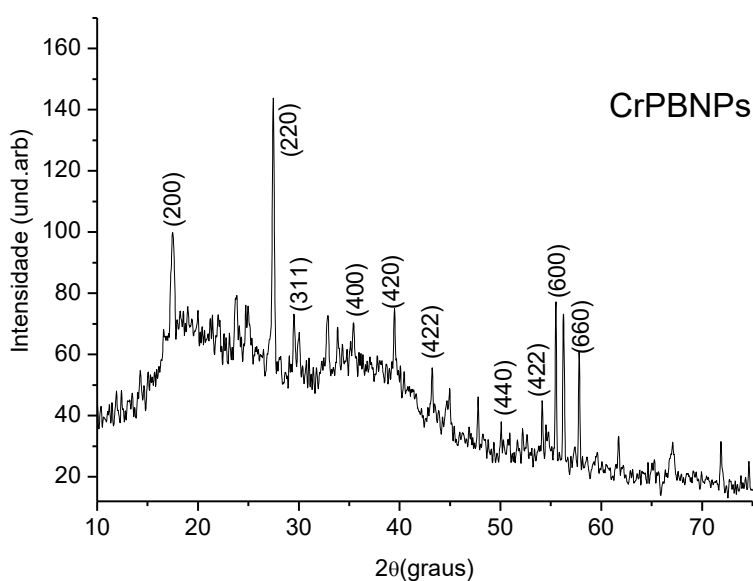


Fonte: Nascimento, 2021.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A obtenção das nanopartículas de CrNPsAP foi obtido com sucesso pelo método do precursor duplo, conforme apresentado pelos padrões de DRX (Figura 7) e as cartas cristalográficas JCPDS 23-7612 e 52-1907 referente ao complexo Azul da Prússia, que representa a fase pura da estrutura cúbica de face centrada.

Figura 7 – Padrões de DRX do CrNPsAP obtido pelo método duplo precursor



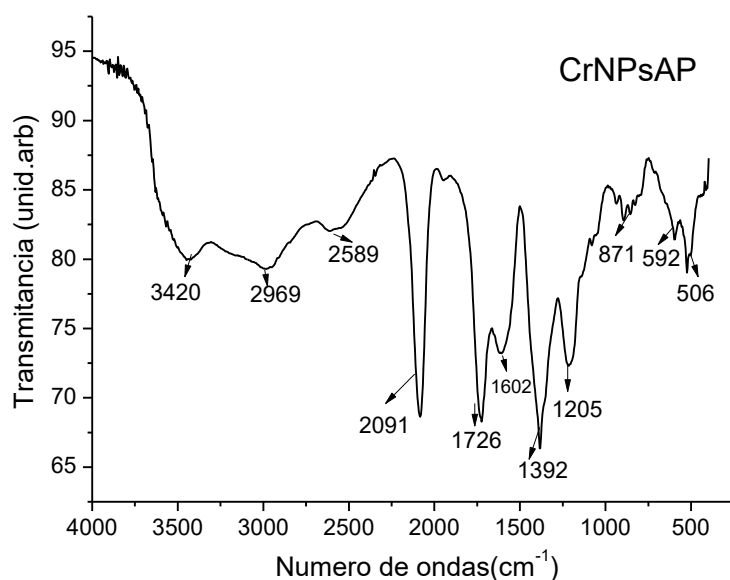
Fonte: O autor, 2023.

Podemos observar através do espectro de absorção de infravermelho do CrNPsAP a presença de bandas na região de 2589, 2969 3420 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento $\nu(\text{O-H})$, e a banda 2091 cm^{-1} é atribuída aos grupos carboxílicos protonados e estiramentos dos grupos CN, respectivamente.

Adicionalmente, as intensas bandas localizadas em 1607 cm^{-1} e 1205 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos C=O e C-O, respectivamente, dos grupos COOH. Além da banda em 871 cm^{-1} é relacionada com a deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático. Também foi possível observar no Figura 8 bandas em torno de 592 e 506 cm^{-1} referentes aos estiramentos Metal-CN.

Esses resultados estão em concordância com o esperado para ácidos carboxílicos aromáticos, conforme já reportado por SILVERSTEIN et al. (2007) e SILVA (2010).

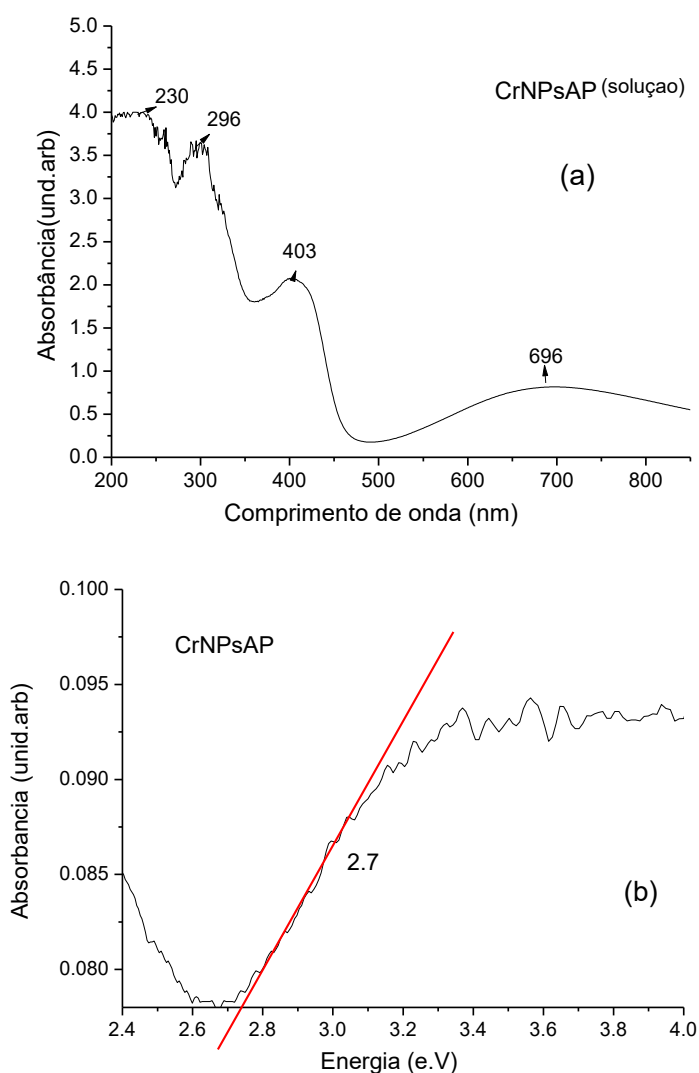
Figura 8 – Espectros de absorção na região do IR do CrNPsAP



Fonte: O autor, 2023.

O Figura 9 apresenta os espectros de absorção na região do Uv-visível para as CrNPsAP em fase sólida e em solução, visando avaliar a absorção do material, bem como a estrutura de banda eletrônica e o valor do *band gap*, uma vez que este é fundamental para os testes fotocatalíticos, uma vez que, o *band gap* da CrNPsAP deve apresentar um valor inferior à lâmpada de ativação do reator que é de 4,9 eV. No Figura 9a, podemos observar a banda máxima em torno de 696 nm, referente a ligação M-CN-M característica do Azul da Prússia, enquanto que a banda 403 nm atribuída ao Fe²⁺. As bandas 230 e 296 nm são atribuídas a transição de cargas metal-ligante e ligante-metal, respectivamente MANDAL, et al., (2015) e COSTA et al., (2010).

Figura 9 – Espectros de absorção na região do UV-vis (a) CrNPsAP em solução e (b) *Band Gap* obtido pelo espectro de absorção do CrNPsAP sólido.

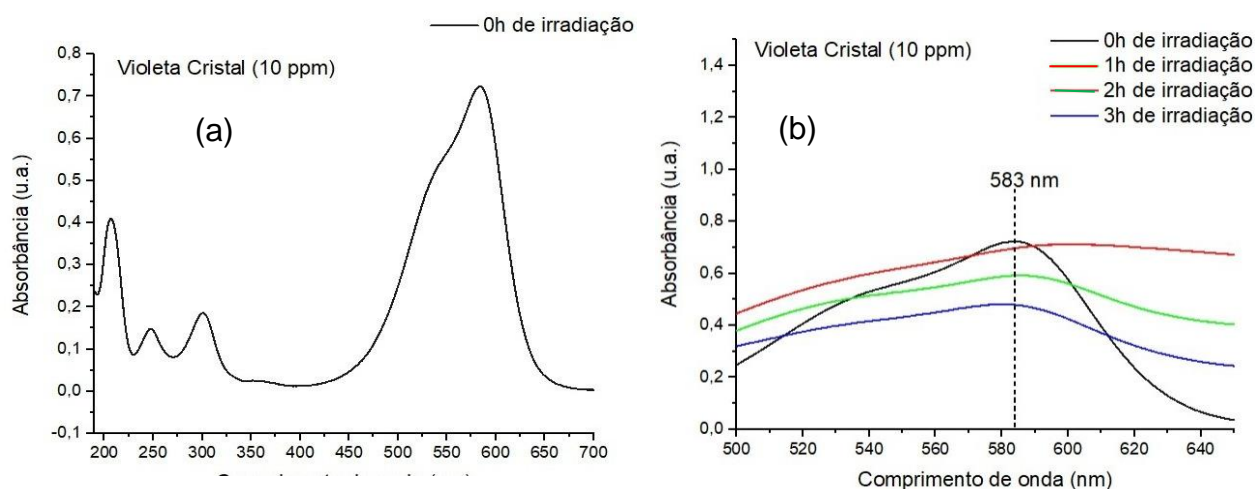


Fonte: O autor, 2023.

Adicionalmente, o *band gap* do CrNPsAP foi obtido a partir do espectro de absorção do material na forma sólida, conforme apresentado no Figura 9b. O CrNPsAP apresentou um valor de gap obtido foi de 2.7 eV, indicando que o material apresenta uma energia compatível ao da lâmpada do reator fotocatalítico, fator importante para que o processo de formação do par elétron-buraco seja efetivo.

Os espectros dos ensaios fotocatalíticos evidenciaram a absorção máxima em 583 nm (região cromóforos) para a solução do corante violeta cristal (VC) sem a presença do catalisador, conforme apresentado no Figura 10a. Observou-se uma diminuição da intensidade da banda em função do aumento do tempo reacional na presença do catalisador apenas para as amostras de 10 ppm (Figura 10b).

Figura 10 – Espectros de absorção no UV-visível da solução de VC e após fotocatalise utilização do CrNPsAP



Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 2 - apresenta o cálculo da eficiência do CrNPsAP no processo de fotodegradação do corante VC na concentração de 10 ppm, é possível observar que o aumento do tempo reacional promove maior degradação da banda de absorção corante estudado.

Tabela 2- Porcentagem de degradação do corante violeta cristal (VC)

Tempo reacional (Horas)	Degradação banda monitorada 583 nm (%)
0	0
1	3,73
2	18,12
3	33,47

Fonte: O autor, 2023.

Contudo, a eficiência máxima alcançada foi de 33,47 %, indicando a necessidade de ajustes de parâmetros, visando melhorar o potencial fotocatalítico da nanopartícula, como o pH, quantidade de fotocatalisador, tempo reacional, entre outros.

4 CONCLUSÃO

Através das caracterizações foi possível confirmar a eficiência do método de síntese para preparação das nanopartículas de cromo análogos do Azul da Prússia, CrNPsAP. Os padrões de DRX e cartas cristalográficas JCPDS 23-7612 e 52-1907, confirmaram a fase cúbica do complexo azul da Prússia associado a modificação do Cr^{3+} . No espectro de infravermelho observamos a presença de bandas características do CrNPsAP, tais como, 592 e 506 cm^{-1} referentes aos estiramentos Metal-CN. Nos espectros de Uv-visível bandas características do complexo referente a ligação M-CN-M, bem como, as bandas 230 e 296 nm, atribuídas a transição de cargas metal-ligante e ligante-metal. O valor do *band gap* (2.7 eV) do material foi obtido pelo espectro de Uv-visível do CrNPsAP. Em relação a aplicação das nanopartículas na degradação do corante, este apresentou eficiência de 33, 47% em 3 horas de monitoramento. Estes resultados sugerem novos ajustes de parâmetros (pH, massa do fotocatalisador e tempo reacional) visando a otimização dos resultados.

REFERÊNCIAS

- ANTONIASSI J. L. **A difração de Raios-X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas**, 2010. 111p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- BAZAN, Selma Fabiana. **Mecanismo de reação catódica em baterias recarregáveis a base de azul da Prússia – uma abordagem DFT**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química, Belo Horizonte, 2018.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia dos materiais**: uma introdução. 2008.
- COSTA, Ediani Paurá. **Avaliação da potencialidade do eletrodo composto á base de grafite/poliuretana modificado com azul da Prússia para determinação de íons k^+ em biodiesel**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Química/ ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.
- COSTA, L.S; Pereira, F.R.S; Farias, R.F. **Avaliação espectrofotométrica das formas Cr^{3+} , CrO_4^{2-} e $Cr_2O_7^{2-}$** . Ecl. Quím., São Paulo, 35 - 3: 157 - 167, 2010.
- CULLITY, B. D. (Bernard D. **Elements of x-ray diffraction**.New York: Addison-Wesley, 1978.
- D.A. Skoog, S.R. Crouch, **Princípios de análise instrumental**, 2007.
- GAUTAM, M.; POUDEL, K.; YONG, C. S.; KIM, J. O. Prussian blue nanoparticles: Synthesis, surface modification, and application in cancer treatment. **International Journal of Pharmaceutics** 549 (2018) 31-49.
- Hu, M. J. S. JIANG, R. P. JIA, Y. **Zenga, CrystEngComm** 2009, 11, 2257.
- HONORIO, I.M.C.; SANTOS M. V. B.; FILHO E. C. S.; OSAJIMA J. A.; MAIA1 A. S. and SANTOS I. M. G. **Alkaline earth stannates applied in photocatalysis: prospection and review of literature**. Cerâmica, 64 ,559-569, 2018.
- ISOPPO, Eduardo de Almeida. **Caracterização estrutural de filmes finos de azul da Prússia por microscopia eletrônica de transmissão**. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemática. Programa de Pós-graduação em Física. Florianópolis, 2015.
- KANDAPITIYE. M. S.; VALLEY, B; YANG, L. D; FRY, M; WOODWARD, P. M; HUANG, S. D. Gallium Analogue of soluble Prussian Blue $KGa[Fe(CN)_6].nH_2O$: Synthesis, Characterization, and Potencial Biomedical Applications. **Inorganic Chemistry**. 2013.
- LIN, Meng Shan; TSENG, Ta Feng; SHIH, Wei Chung. Chromium(III) hexacyanoferrate(II)-based Chemical sensor for the cathodic determination of hydrogen peroxide. *Analyst*, January 1998, Vol.123 (159-163).

MARTINS, Jessica Barbosa. **Estudo espectroscópico de nanocompósitos de azul da Prússia seus análogos utilizados em baterias**. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2015.

MANDAL B., BASUMALLICK I., GHOSH S. **Synthesis, Characterization and Electrochemical Studies on $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ as Cathode Material for Lithium Batteries**. Mandal et al.; IRJPAC, 5(1): 30-42, 2015.

MOREIRA, Daniel Esteves Bessa. **Design of new cobalt – based Prussian Blue catalysts for water oxidation: how the synthetic Route affects the material performance?**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, 2021.

MOHANTY S.; MOULICK S. and MAJI S.K. **Adsorption/photodegradation of crystal violet (basic dye) from aqueous solution by hydrothermally synthesized titanate nanotube (TNT)**. Journal of Water Process Engineering ,37,101428, 2020.

MUKHERJEE, S.; RAO, B. R.; SREEDHAR, B.; PAIK, P.; PATRA, C. R. Copper Prussian blue analogue: investigation into multifunctional activities for biomedical applications. This journal is the **Royal Society of Chemistry**, 2015.

NASCIMENTO, Jéssica Luisa Alves do. **Efeitos estruturais e suas influências nas propriedades fotocatalíticas de SnO_2 sintetizado pelo método dos precursores poliméricos** . Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB. Campina Grande, 2021.

OLIVEIRA, Denys Ribeiro de. **Nanopartículas de hexacianoferrato (II) de cério (III) em meio água/formamida e sua aplicação na eletrooxidação catalítica da L-dopamina**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2019.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brooks/Cole; Cengage Learning, 2009.

REHMAN, F.; SAYED M.; KHAN J. A. and KHAN H. M. **Removal of crystal violet dye from aqueous solution by gamma irradiation**, J. Chil. Chem. Soc., 62, N° 1, 2017.

SILVA, Murillo Néia Thomaz. **Desenvolvimento de filmes nanocompósitos entre análogos do azul da Prússia e nanotubos de carbono para aplicação em baterias de inserção iônica**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Uberlândia, 2023.

SILVA, Samuel Carlos. **Síntese e caracterização de nanocompósitos entre azul da Prússia e estruturas do tipo óxido de grafeno e nanotubos de carbono**. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2018.

STUART, H. BARBARA; GEORGE, BILL; MCLNTYRE, P. **Modern infrared spectroscopy**. [S. l.]: Published on behalf of ACOL (University of Greenwich) by Wiley, 1996.

TEIXEIRA, Katharinne Sabrina Nascimento. **Nanomaterial híbrido funcional constituído pelo análogo de azul da Prússia de cobalto e óxido de zinco: síntese, caracterização e propriedades supramoleculares**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Química, Teresina-PI, 2016.

ZARRIN, S. and HESHMATPOUR, F. **Facile preparation of new nanohybrids for enhancing photocatalytic activity toward removal of organic dyes under visible light irradiation**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 140, 109271, 2020.

WAKI, M., SHIRAI S., YAMANAKA K., MAEGAWA Y. and INAGAKI S. **Heterogeneous water oxidation photocatalysis based on periodic mesoporous organosilica immobilizing a tris(2,20-bipyridine)ruthenium sensitizer**. RSC Adv., 10, 13960, 2020.