

REFERÊNCIAS

- [1] PRAKASH, T.; JAYAPRAKASH, R.; ESPRO, C.; NERI, G.; KUMAR, E.R. Effect of Sn doping on microstructural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by microwave irradiation method. *J. Mater. Sci.*, 49, 1776-1784, 2014.
- [2] LI, C.; LI, J.; LI, S.S.; XIA, J.B.; WEI, S.H. Selection rule of preferred doping site for n-type oxides. *Applied Physics Letters*, 100, 262109, 2012: doi: 10.1063/1.4731766.

ELETRODOS DE SrTiO_3 ATRAVÉS DE MÉTODO MODIFICADO DE PRECURSORES POLIMÉRICOS

*Marina Raschetti¹, Gabriela Byzinski Soares², Caue Ribeiro de Oliveira³, Elson Longo²

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ³ Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.
*marina.raschetti@gmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

As propriedades ópticas e a estabilidade físico-química da perovskita SrTiO_3 a tornam um semicondutor particularmente interessante nas aplicações de fotocatalise, tal como células solares ou degradação fotocatalítica de produtos orgânicos. Nesse trabalho foram sintetizadas nanopartículas de titanato de estrôncio, SrTiO_3 , a partir da modificação do método de precursores poliméricos, assim como eletrodos de filmes finos de SrTiO_3 por *spin-coating*. Análises de difração de raios-X e espectroscopia de refletância difusa nas nanopartículas confirmaram a estrutura cristalina do SrTiO_3 e foi obtido o valor de *band-gap* de 3,28 eV. Imagens em microscopia eletrônica de varredura demonstraram uma boa afinidade dos filmes com o substrato e possibilitou a obtenção da espessura dos filmes depositados. Os parâmetros de deposição foram otimizados por medidas eletroanalíticas, as quais demonstraram também o processo eletroquímico quase-reversível dos eletrodos em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Palavras-chave: Semicondutor, SrTiO_3 , Eletroanalítica, Fotocatalise.

SrTiO_3 ELECTRODES FROM A NEW METHOD OF POLYMERIC PRECURSORS

Abstract

The optical properties and physicochemical stability of SrTiO_3 perovskite allow this semiconductor particularly interesting in photocatalysis applications, such as solar cells and photocatalytic degradation of organic components. In this work, SrTiO_3 nanoparticles were synthesized, from a modified method of polymeric precursors, and SrTiO_3 thin film electrodes were elaborated by spin-coating. X-ray diffraction and diffuse reflectance spectroscopy of the nanoparticles confirmed the SrTiO_3 lattice and a band-gap value of 3.28 eV was obtained. Scanning electron microscopy showed a good affinity between the thin films and their substrate, and the thin film thickness was obtained. The deposition parameters were optimized by electroanalytical measurements, which showed further the quasi-reversible electrochemical behaviour of SrTiO_3 electrodes in a $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution.

Keywords: Semiconductor; SrTiO_3 ; Electroanalysis, Photocatalysis.

Publicações relacionadas: VI Jornada Científicas 2014 Embrapa Instrumentação.

1 INTRODUÇÃO

O princípio da fotocatalise reside na transferência eletrônica provocada por absorção de um fóton de energia maior ou semelhante ao valor de *band-gap* do semicondutor, resultando em produção de radicais hidroxilas e superóxidos, os quais serão responsáveis pela catálise da reação. Para aumentar a atividade fotocatalítica e expandir o comprimento de onda de excitação do semicondutor, o processo de dopagem é utilizado. Assim, dopantes não metálicos, como N, C, S podem ser utilizados com resultados

apreciáveis. O SrTiO_3 é um dos óxidos mais estudados entre os óxidos perovskita (ABO_3) devido as suas propriedades físicas e químicas, como sua excelente estabilidade térmica, resistência a fotocorrosão e boa estabilidade estrutural para processos de dopagem [1]. Do ponto de vista eletrônico, o titanato de estrôncio estequiométrico é considerado um isolante com uma energia de *band-gap* de 3,23 eV (T=0 K) [2].

Análises eletroquímicas, como voltametrias cíclicas e espectroscopia de impedância, são muito úteis para o estudo e entendimento do comportamento dos semicondutores, com e sem iluminação. Além dessas técnicas possibilitarem o melhor entendimento do comportamento desses materiais, também é possível determinar a velocidade de transferência eletrônica, com auxílio de alguns modelos teóricos. Para a realização de estudos eletroquímicos é necessário a imobilização das nanopartículas de semicondutores em eletrodos de filmes finos ou eletrodos sólidos. No primeiro caso, a deposição do filme em um substrato (ITO) é uma etapa crucial para obtenção dos resultados. Assim, o objetivo central deste trabalho consiste na avaliação do impacto da dopagem de SrTiO_3 no comportamento eletroquímico de eletrodos constituídos de filmes finos. As nanopartículas SrTiO_3 foram sintetizadas por um método modificado baseado nos precursores poliméricos, sendo utilizado um polímero de baixa massa molecular como agente polimerizante ao invés de etilenoglicol, facilitando a deposição dos filmes. Foram realizadas análises de difração de raio-X e espectroscopia de reflectância difusa nas nanopartículas, para confirmar a síntese de SrTiO_3 . A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a espessura e homogeneidade dos filmes finos. A quantidade de camadas depositadas assim como a área dos filmes finos depositados foram avaliadas por voltametria cíclica. A reversibilidade da reação redox e o coeficiente difusional da reação redox também foram determinados para os filmes de SrTiO_3 .

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A resina de SrTiO_3 foi preparada utilizando o método modificado dos precursores poliméricos, segundo Soares et al. 2011 [4]. Resumidamente, solução de isopropóxido de titânio foi adicionada a uma solução de ácido cítrico (razão molar 1:3). Em outro béquer, uma solução de carbonato de estrôncio foi adicionada a uma solução de ácido cítrico (razão molar 1:1,5). A razão molar entre Ti:Sr foi designada como 1:1. As duas soluções foram homogeneizadas à 90 °C. À essa solução homogeneizada foi realizada a adição de uma solução de PVA hidratada (razão molar ácido cítrico:PVA de 1:1). Após, o ajuste da viscosidade da solução resultante, a deposição foi realizada por *spin-coating* (uma rotação de 500 rpm por 30s seguida de 3500 rpm por 30s) em substratos de ITO, em diferentes números de camadas e diferentes áreas. A calcinação foi feita em três rampas de temperatura para permitir a evaporação de água e solventes: 2 horas a 100°C, 2 horas a 150°C e 6 horas a 650°C. Uma resina de SrTiO_3 dopado com 2% de nitrogênio foi realizada, adicionando ureia à resina inicial.

Caraterizações como difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de refletância difusa (DRS) foram efetuadas nas nanopartículas de SrTiO_3 . A superfície e espessura dos eletrodos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caraterização das nanopartículas

Os difratogramas de raios-X das nanopartículas, apresentado na figura 1A evidencia a estrutura cúbica da perovskita, referente ao SrTiO_3 . As nanopartículas de SrTiO_3 :N não apresentam diferença estrutural, considerando que os mesmos picos de difração do que SrTiO_3 são evidenciados, porém a cristalinidade das nanopartículas dopadas por ter aumentado em comparação ao SrTiO_3 puro. A espectroscopia de reflectância difusa (figura 1B) foi utilizada para determinação dos valores de *band-gap*, através da utilização da equação de Tauc [5], resultando em um valor de *band-gap* de 3,28 eV, próximo ao da literatura, para SrTiO_3 (3,23 eV) [5]. O SrTiO_3 :N não apresentou significativa mudança no valor de *band-gap* comparado ao material não dopado (3,27 eV).

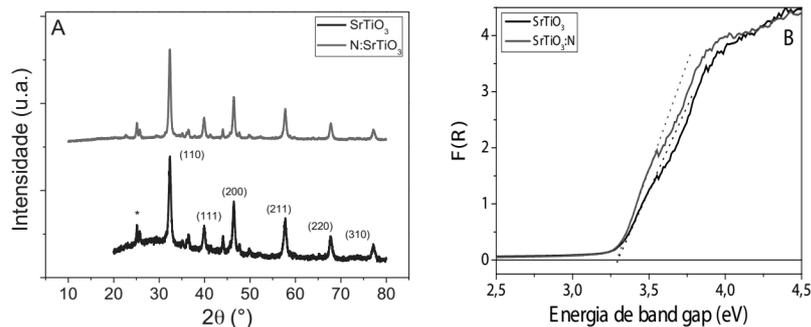


Figura 1. Difratoograma de raios-X (A) e equação de Tauc para determinação de *band-gap* (B) das nanopartículas de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3\text{:N}$.

3.2 Microscopia de varredura dos filmes

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) (figura 2) dos eletrodos de filmes finos é possível observar o substrato ITO e em sua superfície o filme depositado (5 camadas depositadas). A espessura do filme depositado foi observada após fratura de um eletrodo. É evidente que a espessura do filme não apresenta-se homogênea, sendo possível afirmar que o método de deposição (*spin-coating*) pode influenciar no centro do filme (menos espesso) e bordas do ITO (mais espesso), devido a força centrífuga causada pela rotação no método de deposição. Além de apresentar micro-fraturas e heterogeneidades na superfície, esse formato do filme fino não dificultou obter resultados da caracterização eletroanalítica, ou seja, não foi alterada a estrutura condutora do filme, suficiente para a circulação de corrente. Portanto, os resultados permitiram concluir que houve uma boa afinidade entre a solução de SrTiO_3 e o substrato ITO e que a eficiência do método de deposição por *spin-coating* é adequada para obtenção de filmes finos. A espessura estimada para os filmes finos pode variar de entre 20 e 300 nm (figura 2).

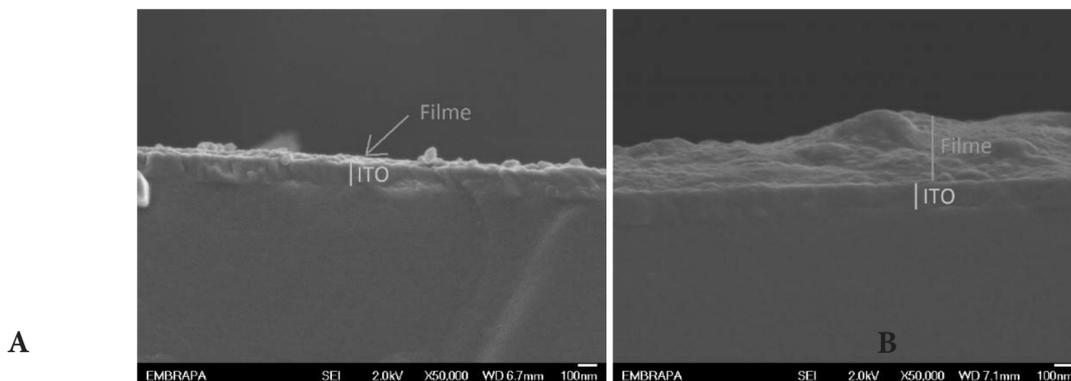


Figura 2. Imagens MEV-FEG da espessura de um eletrodo fraturado de SrTiO_3 sobre substrato de ITO, no centro de deposição (A) e na borda (B).

3.3 Caracterização eletroanalítica

Os parâmetros de deposição dos filmes foram avaliados pelas respostas eletroanalíticas dos eletrodos através da voltametria cíclica, dentre os quais uma superposição de 5 camadas de resina SrTiO_3 foi escolhida por apresentar um resultado de corrente maior (figura 3A). A área de deposição (de 20 até 60 mm^2) também foi variada simultaneamente para melhorar a reprodutibilidade e facilitar as comparações (figura 3B). Uma velocidade de varredura relativamente baixa (20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) foi demonstrada necessária para obter o equilíbrio da reação redox e conseqüentemente apresentar resultados mais confiáveis para avaliação da influência dos parâmetros de deposição dos filmes na resposta eletroanalítica.

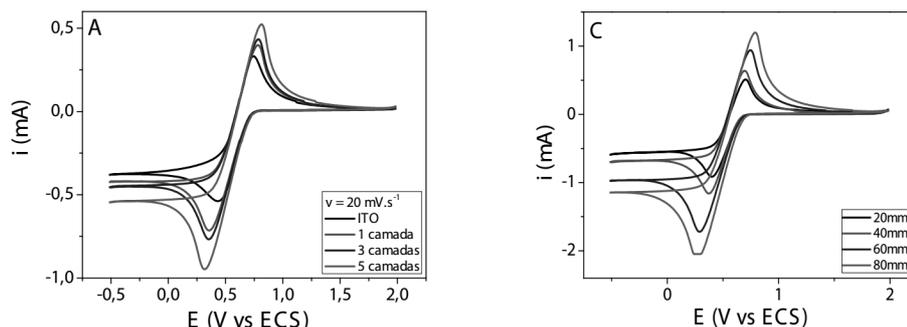


Figura 3. Voltametrias cíclicas de um eletrodo de SrTiO₃, com um contra-eletrodo de Pt, em K₃Fe(CN)₆ (Merck) (0.05 mol.L⁻¹), o eletrodo de SrTiO₃ tendo diferentes números de camadas (A) ou áreas diferentes (B).

A variação da velocidade de varredura da voltametria cíclica entre 10 e 150 mV.s⁻¹ foi realizada para determinação do processo redox característico do eletrodo de SrTiO₃ na interface eletrodo/solução. A Figura 4 é apresentada como a relação entre a densidade de corrente (i/A) e potencial aplicado. Apesar da intensidade de corrente ser diferente entre os picos de oxidação e redução, o processo apresenta uma característica quase-reversível confirmada pela equação de Randles-Sevcik (demostrada na figura 4B). Segundo esta relação, no caso de um processo reversível, a densidade de corrente, j , é linearmente relacionada à raiz quadrada da velocidade, $v^{0,5}$, podendo ser obtido D o coeficiente de difusão (cm².s⁻¹) [6].

Na variação de potencial aplicado, o par redox apresenta um aumento linear em relação a velocidade de varredura ($v^{0,5}$) na voltametria cíclica, confirmado pelo valor de R^2 . A proximidade de R^2 do valor de 1 é um indicativo que o sistema pode ser classificado com um processo quase-reversível. Considerando o valor de elétrons transferidos na reação redox igual a 1, o valor de D obtido confirma a característica da reação redox como quase-reversível (D_{ox} 6,34.10⁻⁷ cm².s⁻¹ e D_{red} 5,00.10⁻⁷ cm².s⁻¹). A diferença entre os valores confirma que a transferência de massa no sistema eletroquímico sofre uma maior influência da migração do que da difusão das moléculas carregadas. Outras análises eletroquímicas para a finalização da caracterização do eletrodo estão em andamento.

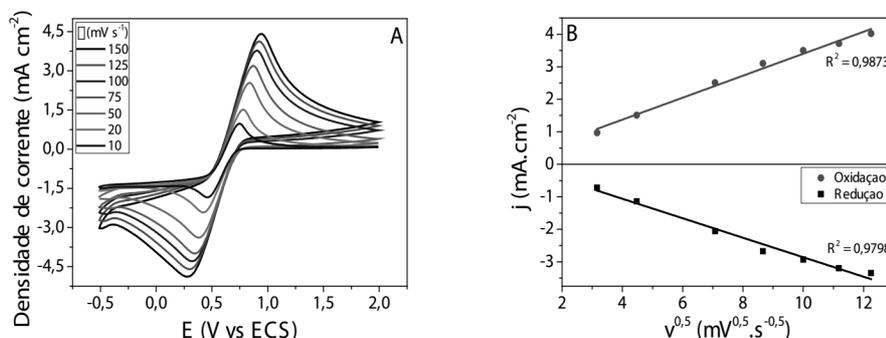


Figura 4. A) Voltametrias cíclicas de um eletrodo de SrTiO₃ de 40 mm² e 5 camadas, com um contra-eletrodo de Pt, em K₃Fe(CN)₆ (Merck) (0.05 mol.L⁻¹), em diferentes velocidades de varredura. B) Relação linear entre a densidade de corrente dos picos de oxidação e redução e a raiz quadrada da velocidade de varredura.

4 CONCLUSÃO

A síntese de SrTiO₃ pelo método modificado dos precursores poliméricos, utilizando-se o PVA como agente polimerizante, resultou na formação da estrutura cristalina esperada, SrTiO₃. O valor de *band-gap* das nanopartículas de SrTiO₃ obtido foi de 3.28 eV. A dopagem com nitrogênio não modificou significativamente o valor de *band-gap* (3.27 eV). Foi avaliada a boa afinidade da resina de SrTiO₃ com o substrato ITO, resultando da deposição por *spin-coating*. A otimização dos parâmetros de deposição permitiu uma boa distribuição na superfície, porém a espessura dos filmes apresentou-se variável ao longo do eletrodo. O processo característico do eletrodo de SrTiO₃ na interface eletrodo/solução apresentou um comportamento quase-reversível.

AGRADECIMENTOS

CNPq (Processo 500589/2013-5), Capes, Finep, Embrapa Instrumentação.

REFERÊNCIAS

- [1] T. Puangpetch, T. Sreethawong, S. Yoshikawa, et S. Chavadej, « Synthesis and photocatalytic activity in methyl orange degradation of mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystals prepared by sol-gel method with the aid of structure-directing surfactant », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 287, no 1-2, p. 70-79, mai 2008.
- [2] G. Xiao, X. Dong, K. Huang, et F. Chen, « Synthesis and characterizations of A-site deficient perovskite Sr_{0.9}Ti_{0.8-x}GaxNb_{0.2}O₃ », *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no 1, p. 57-61, janv. 2011.
- [3] Y. Y. Mi, S. J. Wang, J. W. Chai, J. S. Pan, C. H. A. Huan, Y.-P. Feng, et C. K. Ong, « Effect of nitrogen doping on optical properties and electronic structures of SrTiO₃ films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no 23, p. 231922-231922-3, décembre 2006.
- [4] Soares, G. B.; Bravin B.; Vaz, C.M.P.; Ribeiro, C. Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticle by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties, *Applied Catalysis B.*, 106, 287-294, 2011.
- [5] Y. Liu, L. Xie, Y. Li, R. Yang, J. Qu, Y. Li, et X. Li, « Synthesis and high photocatalytic hydrogen production of SrTiO₃ nanoparticles from water splitting under UV irradiation », *J. Power Sources*, vol. 183, no 2, p. 701-707, sept. 2008.
- [6] Klaytae, T.; Panthong, P.; Thoutom, S. Preparation of nanocrystalline SrTiO₃ powder by sol-gel combustion method, *Ceram. Int.*, 39, S405-S408, 2013.

ESTUDO DA INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA COM ANTIBIÓTICOS POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DA AÇÃO ANTIBACTERIANA *IN VITRO* DESTES MATERIAIS

Aline Luciano Filgueiras¹, Diego Paschoal¹, Mariana Lopes², Marina Barros Campos², Cláudio Galuppo Diniz², Hélio Ferreira dos Santos¹, *Antonio Carlos Sant'Ana¹

¹ Univ. Federal de Juiz de Fora, Inst. Ciências Exatas, Depto. de Química, Juiz de Fora, MG.

² Univ. Fed. de Juiz de Fora, Inst. Ciências Biológicas, Depto. Imunologia, Juiz de Fora, MG.

*antonio.sant@ufjf.edu.br

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

Resumo

Neste trabalho, foi realizado o estudo da interação dos antibióticos levofloxacina (LV) e tetraciclina (TC) sobre a superfície de nanopartículas de prata (AgNPs) com o objetivo de verificar efeitos sinérgicos ou aditivos na ação antibacteriana *in vitro*. A adsorção destes compostos sobre a superfície metálica foi estudada pelas técnicas espectroscópicas de ressonância do plasmon de superfície localizado (LSPR) e espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS). Os testes biológicos mostraram que a associação das AgNPs e dos antibióticos TC e LV promoveram a intensificação do efeito antibacteriano de forma sinérgica. Os espectros SERS da TC e LV mostraram que estes antibióticos adsorvem fortemente sobre a superfície das AgNPs.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata; antibiótico; sinergia;

STUDY OF THE INTERACTION OF SILVER NANOPARTICLES WITH ANTIBIOTICS BY SPECTROSCOPIC TECHNIQUES AND THE ANTIBACTERIAL *IN VITRO* ACTION OF THESE MATERIALS