

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS À BASE DE SrTiO_3 E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

Meiriele A. Ferreira¹, Andréa R. Malagutti², Osmando F. Lopes³, Gelson T. S. T. da Silva⁴, Cauê Ribeiro⁵, Henrique A. J. L. Mourão⁶

¹PPGQ, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM;
²DeFar – UFVJM; ³IQSC/USP; ⁴DQ/UFSCar; ⁵Embrapa Instrumentação; ⁶ICT/UFVJM
meirielealm@gmail.com

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

Resumo

A fotocatalise com o uso de semicondutores tem sido estudada na degradação de uma grande variedade de compostos. Entre vários semicondutores, o SrTiO_3 possui algumas características interessantes para aplicações fotocatalíticas. Neste trabalho, amostras de SrTiO_3 e C_3N_4 foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (MPP). A síntese das heteroestruturas SrTiO_3 e C_3N_4 foi realizada pela mistura da fase pré-formada de SrTiO_3 com a melamina. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e suas fotoatividades foram avaliadas pela degradação de corante de azul de metileno (AM). Os resultados observados em DRX e FTIR das amostras de SrTiO_3 mostraram a presença da fase espúria, carbonato de estrôncio (SrCO_3). Nas amostras objetivando $\text{SrTiO}_3\text{-C}_3\text{N}_4$, as análises por TG e DRX indicaram a presença de C_3N_4 apenas na amostra $\text{SrTiO}_3\text{-C}_3\text{N}_4\text{-85\%}$. A atividade fotocatalítica da amostra com 85% de C_3N_4 foi a maior durante a degradação do corante AM sob radiação visível, indicando que o C_3N_4 fotoativou o SrTiO_3 .

Palavras-chave: Fotocatalise; Semicondutores; Heteroestruturas.

SYNTHESIS OF SrTiO_3 -BASED MATERIALS BY THE POLYMERIC PRECURSOR METHOD AND THEIR APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS

Abstract

Photocatalysis with semiconductors has been studied in the degradation of a great variety of compounds. Among several semiconductors, the SrTiO_3 has some interesting characteristics for photocatalytic applications. In this work, the SrTiO_3 samples were synthesized by the polymer precursor method (PPM). The synthesis of SrTiO_3 and C_3N_4 heterostructures was performed by mixing the preformed SrTiO_3 phase with melamine. The obtained samples were characterized by X ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), thermogravimetry (TG) and their photoactivities were evaluated by methylene blue (MB) dye degradation. The results observed in XRD and FTIR of SrTiO_3 samples showed the presence of the spurious phase, strontium carbonate (SrCO_3). In samples $\text{SrTiO}_3\text{-C}_3\text{N}_4$, the DRX and TG analyses indicated the presence of C_3N_4 only in the $\text{SrTiO}_3\text{-C}_3\text{N}_4\text{-85\%}$ sample. The photoactivity of the sample with 85% C_3N_4 was the highest for degradation of MB dye under visible radiation, indicating that the C_3N_4 photoactivated the SrTiO_3 .

Keywords: Photocatalysis; Semiconductors; Heterostructures.

Publicações relacionadas: Este trabalho foi apresentado no XVI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat em setembro de 2017.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente vem sendo apontada como um dos maiores problemas da sociedade atualmente. Dentre as poluições ambientais ressalta-se a contaminação aos recursos hídricos. As principais contaminações que deterioram as águas são o descarte de contaminantes, por

exemplo, do uso de pesticidas na agricultura e descarte de fármacos. Recentes estudos reportam métodos de remediação como a fotocatalise heterogênea com uso de semicondutores (BYRNE *et al.*, 2015). O processo fotocatalítico consiste na incidência de radiação ($h\nu$) sobre um fotocatalisador em contato com um contaminante. Durante o processo, ocorre a formação de radicais oxidantes como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que promovem a degradação de contaminantes (MOURÃO *et al.*, 2009).

Recentemente, o uso de heteroestruturas em fotocatalise tornou-se promissor. Estas se baseiam no acoplamento de diferentes semicondutores com o objetivo de formar um único material e promover um aumento de degradação fotocatalítica. Neste sentido, este trabalho relata os resultados preliminares da síntese de materiais acoplados com SrTiO_3 e C_3N_4 utilizando o MPP. Os principais objetivos do trabalho foram estudar as características do material com o uso de várias técnicas e avaliar suas atividades fotocatalíticas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais foram sintetizados utilizando o método MPP. Inicialmente, foi verificado o efeito da relação molar Sr:Ti na formação do SrTiO_3 sem mistura de fases e também o efeito da temperatura de calcinação na formação dos materiais, SrTiO_3 e C_3N_4 . A síntese dos materiais visando à obtenção de heteroestruturas de $\text{SrTiO}_3\text{-C}_3\text{N}_4$, foi feita com proporções (em massa) de 15, 50 e 85% de C_3N_4 . Estas amostras foram identificadas por estas composições nominais. Os materiais precursores usados para a obtenção das resinas de titânio (Ti) e estrôncio (Sr), em concentração de aproximadamente 0,1 mol/L, foram o cloreto de estrôncio e isopropóxido de titânio. Para obtenção do C_3N_4 , foi realizada a decomposição da melamina em temperatura de acordo com trabalhos anteriores e uma triagem prévia.

Na primeira fase, foi estudada a formação do SrTiO_3 com proporções 1:1 ou 1:2 (resina de Sr : resina de Ti) e nas temperaturas de calcinação de 600 ou 550 °C por 2 horas. A síntese das heteroestruturas foi realizada pela mistura da fase pré-formada de SrTiO_3 (na proporção 1:2) com a melamina para a formação de $\text{SrTiO}_3\text{-C}_3\text{N}_4$ a 550 °C por 2 horas. Estas condições foram escolhidas, pois apresentaram menores quantidades de fase espúria durante a síntese do SrTiO_3 .

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para investigar a formação de fase cristalina. Foi feita a análise de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR) para investigar a composição química dos materiais obtidos. E foi também realizada termogravimetria (TG), para estudar a quantidade de C_3N_4 . As atividades fotocatalíticas das amostras foram avaliadas por fotodegradação de corante azul de metileno sob radiações ultravioleta (UVC) ou visível.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras obtidas foram avaliadas por DRX para investigar a formação da fase SrTiO_3 e observar a estrutura cristalina nos materiais, sob a influência da temperatura e proporções molares de Sr:Ti. Os difratogramas obtidos estão ilustrados na Figura 1.

Na Figura 1, as amostras (SrTiO_3 com 1:1 ou 1:2 em diferentes temperaturas) revelaram a presença da fase cristalina de SrTiO_3 de estrutura perovskita. Os picos de difração foram indexados de acordo com a ficha (PDF 35-734 do Search Match). Devido ao aparecimento de pico relativo à fase carbonato de estrôncio (*SrCO_3) em 2θ em aproximadamente 27° na amostra 1:1 (Sr:Ti), foram sintetizadas as amostras de SrTiO_3 1:2. Esta apresentou novamente a fase carbonato porém visivelmente menos evidente no difratograma que a proporção 1:1.

Costa (2009), em estudo de dopagem de SrTiO_3 com samário, relata que a presença da fase carbonato possivelmente está relacionada com interação da amostra o ar ambiente. Possivelmente, isso pode ser confirmado, pois as amostras não foram isoladas do ar atmosférico durante a síntese. Foi observado também que o excesso de Ti diminuiu a quantidade de carbonato formada sem, no entanto, resultar na formação de outras fases, como por exemplo TiO_2 . Com relação à temperatura, foi observada pouca influência na fase formada. Com isso, optou-se em trabalhar na temperatura menor (550 °C) durante as sínteses visando à obtenção das heteroestruturas, principalmente, pelo fato da baixa estabilidade térmica da melamina durante a formação do C_3N_4 por condensação térmica deste precursor. Na Figura 2, são apresentados os padrões de DRX para as amostras de SrTiO_3 , C_3N_4 e também das amostras obtidas visando a síntese das possíveis heteroestruturas com três diferentes

proporções de C_3N_4 . O difratograma do $SrTiO_3$ apresentou picos intensos, que indicam o crescimento de cristais com simetria em sua estrutura.

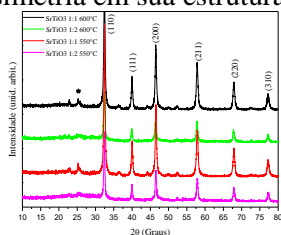


Figura 1. Padrões de DRX do $SrTiO_3$, obtido a 600 ou 550° C em diferentes proporções molares (Sr:Ti). Nota: Símbolo (*) relativo ao $SrCO_3$.

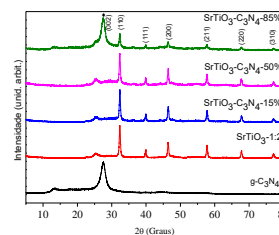


Figura 2. Padrões de DRX do $SrTiO_3$, C_3N_4 , e possíveis heteroestruturas de $SrTiO_3-C_3N_4$ (15, 50 e 85%). Nota: Símbolo (♦) relativo ao plano 002 do C_3N_4 .

O C_3N_4 é um semicondutor com pequeno grau de cristalinidade, exibe um pico de baixa intensidade e alargado em torno de 27°. A principal característica a ser observada na possível formação da heteroestrutura $SrTiO_3-C_3N_4$, é um pico de C_3N_4 referente ao plano (002) em torno de 27°, que pode ser identificado apenas na amostra $SrTiO_3-C_3N_4$ de composição nominal de 85% de C_3N_4 . Este pico está associado ao empilhamento interplanar do C_3N_4 devido a sua estrutura com heterociclos de ligações C-N, como relata Kumar (*et al*, 2011) em estudo com $g-C_3N_4/SrTiO_3$ dopado com nitrogênio.

As figuras, a seguir, ilustram os espectros de FTIR obtidos para as amostras $SrTiO_3$ e C_3N_4 , $SrTiO_3-C_3N_4$ com as proporções nominais de 15, 50 e 85%. Na Figura 3a são apresentadas, uma banda de absorção variando de 3600 a 3000 cm^{-1} de grupos hidroxilas (OH) de água, adsorvidos na superfície do material. A região de 500 a 750 cm^{-1} mostra uma banda de estiramento Ti-O, presente em titanatos. As bandas a 1500, 1100 e 850 cm^{-1} são provavelmente dos carbonatos formados durante a obtenção do $SrTiO_3$.

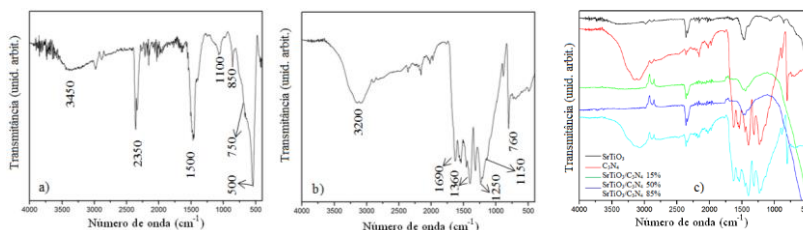


Figura 3. Espectros de absorção na região do infravermelho. a) $SrTiO_3$, b) C_3N_4 e c) $SrTiO_3-C_3N_4$ (composições nominais 15, 50 e 85%).

A Figura 3b apresenta as absorções do C_3N_4 , com bandas na região de 3300 a 3000 cm^{-1} que revelam a presença de grupos OH adsorvidos na superfície do material. O máximo desta banda em aproximadamente 3200 cm^{-1} corresponde também ao estiramento da ligação N-H. As bandas intensas apresentadas em 1150 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} são características das ligações aromáticas C-N, de acordo com tabelas de absorção na região do infravermelho descritas por Barbosa (2007). Além disso, na Figura 3c, é possível observar que apenas a amostra $SrTiO_3-C_3N_4$ -85% apresentou bandas correspondentes às duas fases e também maiores quantidades de OH entre as amostras $SrTiO_3-C_3N_4$.

As Figuras 4 a) e b) mostram as curvas de fotodegradação do corante azul de metileno (AM) na presença das amostras, sob irradiação ultravioleta (UVC) ou visível (Vis), respectivamente. No teste sob radiação UVC, não se observou diferenças significativas entre as diferentes amostras sintetizadas.

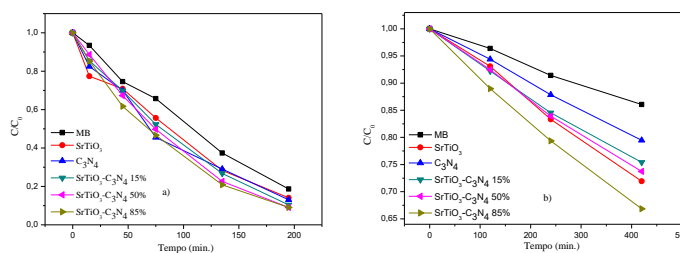


Figura 4. Curvas de fotodegradação do AM . sob irradiação UVC a) e Vis b).

Por outro lado, no teste sob radiação visível observou-se que a amostra com composição nominal de 85% de C_3N_4 apresentou maior eficiência fotocatalítica na degradação do corante. Este resultado indica que o C_3N_4 funcionou como fotoativador do $SrTiO_3$, visto que este último material não é ativo sob radiação visível. Embora sejam necessárias maiores investigações, o fato desta amostra ($SrTiO_3-C_3N_4-85\%$) apresentar eficiência maior do que o C_3N_4 indica provavelmente uma interação favorável entre as duas fases, sugerindo a formação da heteroestrutura.

As amostras de $SrTiO_3$, C_3N_4 e $SrTiO_3-C_3N_4$ (de composições nominais 15, 50 e 85%) foram analisadas por termogravimetria (TG), como apresentado na Figura 5. A região de perda de massa relativa ao C_3N_4 foi observada e o conteúdo de C_3N_4 foi determinado a partir das curvas termogravimétricas correspondentes. As análises de TG confirmaram a presença de C_3N_4 apenas na amostra $SrTiO_3-C_3N_4-85\%$ com aproximadamente 85% de C_3N_4 e 15% de $SrTiO_3$, igual à composição nominal desta amostra. O fato da quantidade de melamina influenciar na quantidade de C_3N_4 formada ainda não está totalmente esclarecido, mas possivelmente está relacionado com o grau de dispersão do precursor melamina da matriz de $SrTiO_3$. Quando a dispersão é muito grande não é possível ocorrer a condensação da melamina formando a estrutura do C_3N_4 . No entanto, mais estudos são necessários para comprovar esta hipótese.

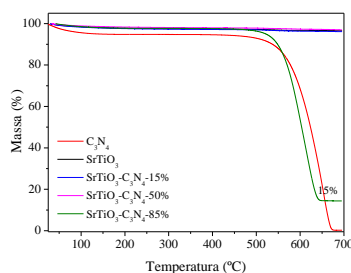


Figura 5. Curvas TG para algumas amostras sintetizadas.

4 CONCLUSÃO

Observou-se a formação de C_3N_4 além de $SrTiO_3$ apenas na amostra $SrTiO_3-C_3N_4-85\%$. Esta amostra também apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, especialmente sob radiação visível. Novas caracterizações serão realizadas para elucidação desse comportamento, visto que a quantidade de melamina utilizada durante a síntese apresentou forte influência na quantidade de C_3N_4 formada durante a calcinação.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da bolsa. Ao CNPq pelo projeto aprovado (454438/2014-1) e a Rede AgroNano.

REFERÊNCIAS

BYRNE, J. et al. A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection.

Molecules, v. 20, n. 4, p. 5574, 2015.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, p. 2181-2190, 2009.

COSTA, M. G. S. Caracterização estrutural de pós de $SrTiO_3$ puro e dopado com samário. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Unesp, Araraquara, 2009.

KUMAR, S. et al. Synthesis of novel and stable g- C_3N_4 /N-doped $SrTiO_3$ hybrid nanocomposites with improved photocurrent and photocatalytic activity under visible light irradiation. *Dalton Transactions*, v. 43, n. 42, p. 16105-16114, 2014.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos. 1. ed. Visçosa: UFV, 2007.