

OBTENÇÃO DE SEMICONDUTOR INORGÂNICO PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

NATAN MENDES CASERO¹; ANANDA RAMIRES DAS NEVES STIGGER,
MARIO LUCIO MOREIRA²; CRISTIANE RAUBACH RATMANN³

¹Universidade Federal de Pelotas – natan.casero@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – anandaramires@gmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O tratamento convencional de resíduos utilizados nas estações de tratamento de esgoto não são o suficiente para remoção de alguns resíduos. Para isto, faz-se necessário a aplicação de outros processos. Por outro lado, os POAs vêm despertando o interesse da comunidade científica e industrial (ANDREINE, 2013). Esses processos são baseados na formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidante. Os POAs podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, com ou sem radiação. Neste trabalho será utilizado o processo de fotocatalise heterogênea.

A fotocatalise heterogênea resulta da excitação de um semicondutor por luz solar ou artificial (FOX 1993). Para este processo, utilizou-se o sistema STO@ZnS . O STO tem atraído recentemente bastante atenção devido as suas excelentes propriedades dielétricas, fotoelétricas e ópticas (MOREIRA, 2010). Este material possui um band gap tipicamente direto da ordem de 3.2 eV. O sulfeto de zinco por sua vez, é um importante semicondutor com band gap direto da ordem de 3.7 eV (EFRACIO, 2015). Este material tem atraído o interesse de pesquisas devido a sua variedade de aplicações, tais como revestimento óptico, fotocondutores, sensores ópticos, fotocatalise entre outros.

Desta forma, nos dedicamos ao estudo do composto titanato de estrôncio (SrTiO_3 ou STO), pertencente ao grupo das perovskitas recoberto por outro semicondutor, o sulfeto de zinco (ZnS), formando um sistema core@shell, o qual vem mostrando resultados interessantes na otimização das propriedades desses materiais (RAUBACH, 2012). Desta forma, esperamos melhorar as propriedades ópticas e eletrônicas do STO e(ou) do ZnS . Será testada a atividade fotocatalítica desse material frente a corantes utilizados nas indústrias têxteis. Os testes visam mostrar a eficiência desse sistema frente ao processo de degradação e avaliar assim a possibilidade do uso desse fotocatalizador para acelerar o processo de degradação dos corantes orgânicos em efluentes industriais, bem como converter esses compostos em substâncias não prejudiciais ao meio ambiente.

As reações hidrotérmicas vêm apontando vantagens na síntese de cerâmicas avançadas como a obtenção de fases puras sob temperatura de até 240°C, além do controle preciso sobre vários fatores envolvidos na síntese como concentrações de cátions, pH e contra íons presentes no meio reacional. Por outro lado, os tempos podem variar entre 1min e uma dezena de horas. As sínteses preparadas com o método HAM tem vantagens como redução de custos (tempo e energia) de processamento, maior cinética de cristalização, melhor qualidade de produção, formação de novos materiais e produtos, características que fazem da rota hidrotérmica assistida por micro-ondas um método promissor para obtenção de materiais nanoestruturados assim como reportado por Moreira 2010. Estas sínteses são submetidas a um aquecimento mais homogêneo o que

minimiza consideravelmente o gradiente de temperatura. Com isso as partículas são nucleadas de forma igualitária e crescem uniformemente, resultando em partículas de tamanho uniforme.

2. METODOLOGIA

Foram realizadas sínteses do STO usando o método HAM, inicialmente foi preparada uma solução de 1 mmols de cloreto de estrôncio em 35mL de H₂O destilada, uma segunda solução foi preparada com 1 mmols de Isopropóxido de Titânio gotejado com uma pipeta de precisão em 15 mL de álcool etílico e por fim, uma solução de 3 mmols de hidróxido de potássio em 50 mL de H₂O foi preparada, após dissolução foram adicionadas na 1ª solução. A temperatura da H₂O destilada foi elevada a aproximadamente 100°C, logo após foi diminuída a temperatura da mesma, utilizando um fluxo de N₂ para evitar a formação de carbonatos de estrôncio. Após agitação e homogeneização da solução, a mesma foi transferida a célula reacional que foi levada ao micro-ondas operando a 2,45GHz com potência máxima de 800W. O Processo HAM foi realizado a 140°C por 30 min e a solução resultante foi lavada por centrifugação à 3500 rpm com água destilada por diversas vezes até se obter uma solução neutra (pH = 7), após isso colocou-se a amostra para secar a uma temperatura aproximada de 80 graus por 24h.

O procedimento experimental para a etapa de recobrimento do STO com o ZnS foi realizado de acordo com os trabalhos recentes de Raubach e Flores. Primeiramente foi dispersado em solução de H₂O destilada 3 mmols de STO em 50mL H₂O obtido na etapa anterior. Essa solução foi ultrassonificada por 10 min, para auxiliar na homogeneização do pó no solvente. Posteriormente, separadamente, outra solução foi preparada através da dissolução de 6 mmols de tiourea em 25mL de H₂O destilada e em uma terceira solução, dissolveu-se 3 mmols de acetato de zinco em 25mL H₂O destilada. Sob agitação, as 3 soluções foram misturadas e transferidas para a célula reacional a 140°C por 30min. O material resultante foi novamente seco em estufa por 24 h. Com a intenção de variar a quantidade de ZnS na superfície, repetimos o recobrimento anterior substituindo o STO por STO@ZnS, com a intenção de dobrar a cobertura.

Após as amostras serem sintetizadas, foram realizadas medidas para verificar suas estruturas, bem como propriedades ópticas e de fotocatalise. Assim, as amostras foram testadas a fim de verificar a eficiência em relação a degradação de corantes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa deste projeto as amostras foram sintetizadas como citado na metodologia e enviadas para a caracterização. Verificamos através da Difração de Raio X, apresentado na figura 1, que houve formação da estrutura Cubica do STO e também de segunda fase (marcados com *). Contudo, nos difratogramas de STO@ZnS e STO@ZnS@ZnS não aparecem estes picos de segunda fase. Comparando com a ficha cristalográfica JCPDS 01-1018 é possível indexar todas amostras como estrutura cúbica. Ainda, com auxílio da ficha JCPDS 89-7385, é possível atribuir picos de ZnS nas amostras recobertas, o que indica que o processo foi eficiente no recobrimento, contudo, o ZnS ainda está pouco cristalino.

Através do MEV, Figura 2, é possível identificar a morfologia aproximadamente esférica para todas amostras. A Espectroscopia de

espalhamento Raman, foi realizada para investigar o recobrimento com ZnS, porém, os resultados prévios aferidos, presentes na figura 3, mostram modos vibracionais típicos do SrCO_3 em duas amostras de STO, sintetizadas em períodos distintos, mas com mesmas metodologia. Comparando as duas amostras, aparentemente notamos que foi possível com este método de síntese reproduzi-las. Ainda serão realizadas medidas ópticas, como espectroscopia de UV-vis

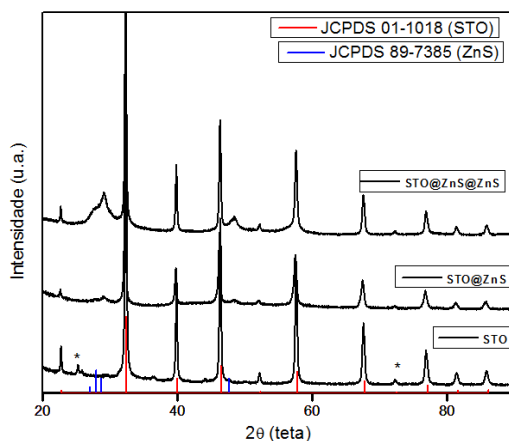


Figura 1 – Difratoograma das amostras de STO, STO@ZnS e STO@ZnS@ZnS.

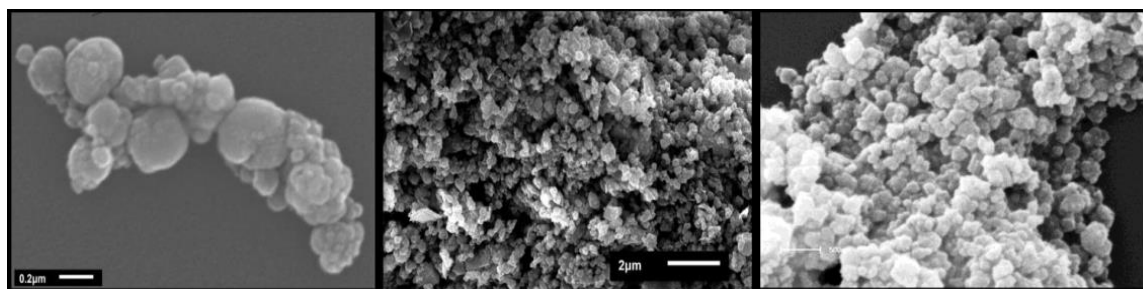


Figura 2 – MEV das três amostras.

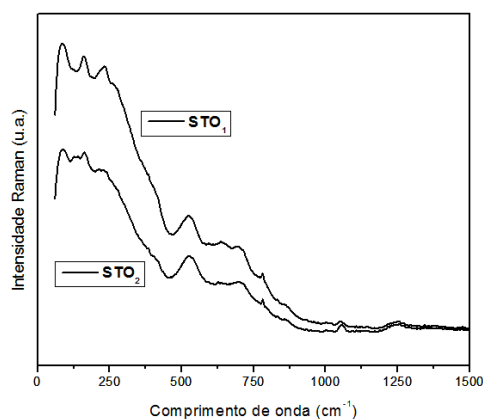


Figura 3 – Espectroscopia Raman das três amostras.

4. CONCLUSÕES

A partir dos dados apresentados, fica evidente a eficiência do método HAM para preparação de amostras cerâmicas incluído sistemas core@shell. Ainda serão realizadas as medidas de eficiência do material como catalizador, bem como, caracterização eletrônica. Até o momento, preocupamo-nos a obter os citados materiais na forma mais pura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Raubach, Cristiane W., et al. "Strutural and optical approach of CdS@ZnS core–shell system." *Chemical Physics Letters* 536 (2012): 96-99.

FLORES, Efracio Mamani et al. Optical and structural investigation of ZnO@ ZnS core–shell nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 347-354, 2016.

ROOS, Andreine Aline et al. Degradação fotocatalítica do princípio ativo sulfametoxazol utilizando como catalisadores o compósito de acetato de celulose/TiO₂ e zinco recoberto com ZnO. 2013.

FOX, Marye Anne; DULAY, Maria T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

MOREIRA, M. Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem. 2010. 113 f. 2010. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Química)-Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.