

## ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS MATERIAIS $\text{CaTiO}_3$ e $\text{CaTiO}_3\text{-ZnS}$ OBTIDOS POR SÍNTESE SOLVOTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

RENATO DE GOUVEIA CANTONEIRO<sup>1</sup>; CÁTIA UCKER<sup>1</sup>, SUELEN RODRIGUES<sup>1</sup>; CRISTIANE WIENK RAUBACH<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>UFPel – [renatogouveia2@outlook.com](mailto:renatogouveia2@outlook.com); [catiaucker@gmail.com](mailto:catiaucker@gmail.com); [suellen.rs@hotmail.com](mailto:suellen.rs@hotmail.com); [craubach.iqg@ufpel.edu.br](mailto:craubach.iqg@ufpel.edu.br)

### 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia, surge a necessidade da produção de novos materiais que atendam as novas demandas, mas de maneira sustentável. O processo heterogêneo de fotocatálise surge como uma tecnologia promissora por suas características econômicas e ecologicamente corretas para a limpeza de águas contaminadas e efluentes industriais<sup>1</sup>. A fotocatálise se baseia na ativação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor, por meio da luz solar, ou artificial, desde que esta tenha energia potencial igual ou superior à energia do Band Gap do semicondutor, para que possa, assim, gerar radicais OH- que são os responsáveis pela oxidação das moléculas contaminantes<sup>2</sup>. Nesse contexto, o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$  ou CTO) entra como o material mais representativo dentro da classe das perovskitas, por seu baixo custo, resistência e desempenho<sup>3</sup>. Além do CTO, vários sulfetos metálicos como CdS, ZnS e CuS estão sendo utilizados como fotocatalisadores<sup>4</sup>, em especial o ZnS por sua boa estabilidade contra oxidação e hidrólise e alto potencial de redução negativa de elétrons excitantes<sup>5</sup>, isso sem contar seu alto nível de banda de condução negativa e sua maior eficiência teórica da geração de fototransportadores.

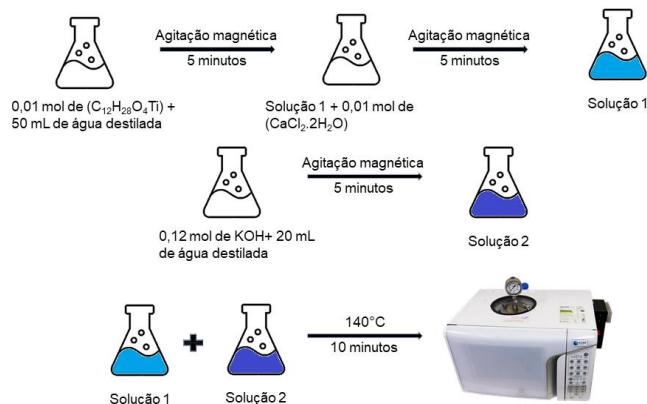
As características do material sintetizado são definidas através da metodologia utilizada na síntese, para fazer o recobrimento dos materiais CTO e ZnS escolheu-se a síntese solvotérmica assistida por micro-ondas pois ela busca obter materiais de forma simples e é recomendada por ter vantagens no processo de aquecimento, como reações limpas, com maior rendimento e em menores tempos<sup>6</sup>. Diante disso, a síntese solvotérmica assistida por micro-ondas foi utilizada neste trabalho para a produção de CTO e do CTO-ZnS, bem como as caracterizações físico-químicas disponíveis somadas à futura análise de degradação fotocatalítica do material.

### 2. METODOLOGIA

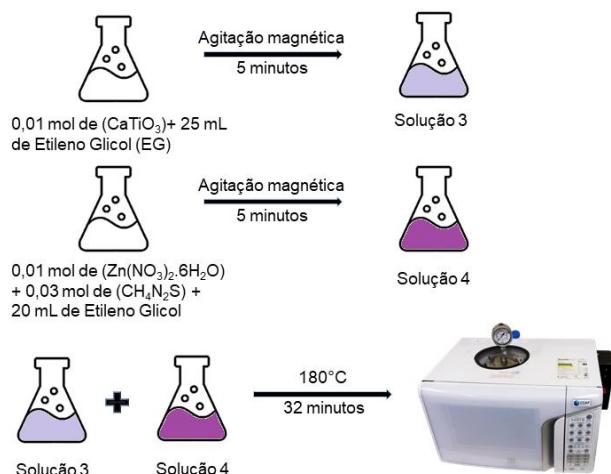
#### 2.1 Preparação de amostras e método hidrotérmico assistido por micro-ondas

A Figura 1 mostra, esquematicamente, o método de preparo das amostras de  $\text{CaTiO}_3$ , lembrando que, ao final do processo de síntese, o material foi lavado com água destilada para se equilibrar a aproximadamente pH = 7 e seco em estufa a 100 °C por 12 horas.

A Figura 2 apresenta a segunda etapa do trabalho, enfatizando que também, ao final da síntese a solução resultante foi lavada com água destilada para neutralizar o pH e os precipitados coletados foram secos em forno a 100 °C por 12 horas.



**Figura 1.** Esquema do método de preparo das amostras de CaTiO<sub>3</sub>



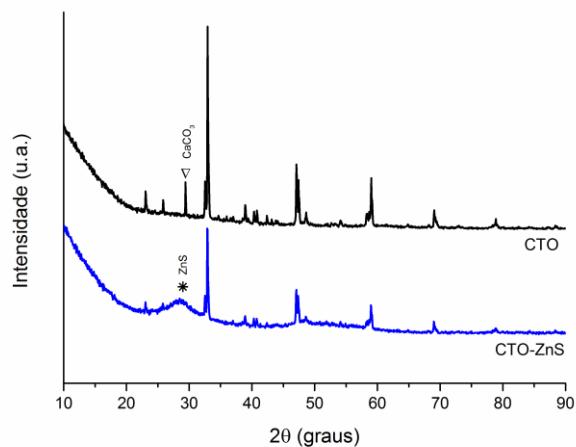
**Figura 2.** Esquema do método de preparo das amostras de ZnS-CaTiO<sub>3</sub>

## 2.2 Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das amostras para a foto-oxidação do corante RhB [ $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ] em solução aquosa foi testada sob iluminação com luz UV. Primeiro, 50 mg de catalisador em pó foram dispersos em 100 ml de solução de RhB (0,01 mM). Antes da iluminação, a suspensão resultante foi armazenada no escuro por 10 min. para permitir a adsorção de RhB em equilíbrio no catalisador. A solução então foi colocada no fotoreator a 25 °C e iluminada por seis lâmpadas UVC (TUV Philips 15W) com intensidade máxima a 254 nm. Em intervalos de 30 minutos, amostras de 2 mL eram retiradas e centrifugadas por 5 minutos, para posterior análise UV-Vis.

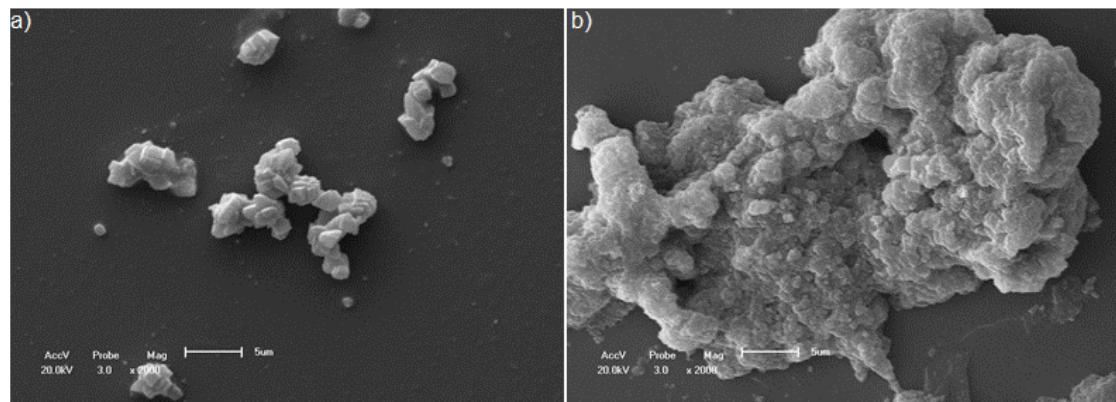
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de CTO e CTO-ZnS são mostrados na Figura 3, onde é possível ver que o CTO apresentou a fase cristalina ortorrômbica de acordo com o JCPDS nº 22-153, e foi possível verificar a presença de uma segunda fase de  $\text{CaCO}_3$  a  $2\theta = 29^\circ$ , devido ao uso de um precursor que possui carbono em sua composição, favorecendo o aparecimento do  $\text{CaCO}_3$ . CTO-ZnS apresentou similaridade com apenas o CTO, onde todos os picos característicos de  $\text{CaTiO}_3$  estão expostos bem como um pico amplo entre  $27^\circ$  e  $30^\circ$ , referente ao ZnS, conforme JCPDS nº 5-566, representado pela fase cúbica.



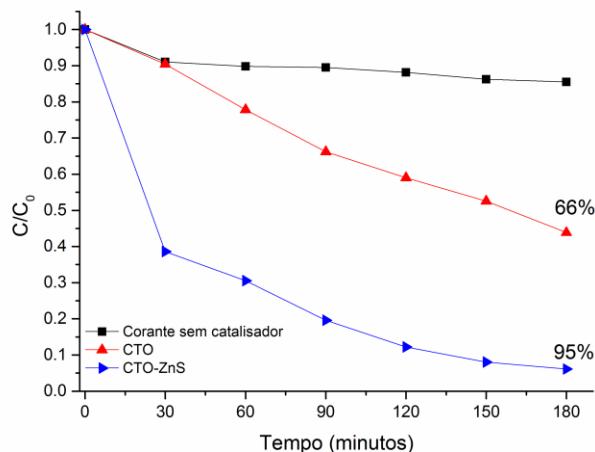
**Figure 3.** DRX das amostras CTO e CTO-ZnS sintetizadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.

A Figura 4 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura, sendo que na Figura 4.a temos a análise feita sobre o material  $\text{CaTiO}_3$  onde é possível observar uma distribuição homogênea das partículas com a presença de aglomerados de partículas<sup>6</sup>, além da confirmação visual da presença de mesocristais em forma de microcubos aglomerados, sendo isso característico para materiais como o CTO. Na Figura 4.b tem-se a microscopia eletrônica do  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnS}$  onde é possível observar que o material ZnS recobriu em parte o CTO puro, através de um aglomerado de partículas menores e sem formato definido.



**Figura 4.** Imagens de MEV do CTO puro em (a) e do material  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnS}$  em (b), todos na resolução x2000.

A atividade photocatalítica dos materiais CTO, ZnS e CTO-ZnS foi testada em corante RhB sob radiação UV por 180 min, para avaliar a degradação do corante ao longo do tempo. A Figura 5 mostra o comportamento das amostras em relação à concentração de RhB a cada 30 minutos de análise, sendo  $C_0$  a concentração inicial da solução com o corante RhB e  $C$  a concentração do ponto do corante RhB ao longo do tempo. Nela é possível identificar que a amostra de CTO-ZnS apresentou melhores resultados quando comparado aos demais, seguido pelo ZnS e depois pelo CTO. A curva que mostra apenas o corante, sem adição de semicondutor, é importante para mostrar que não há grandes mudanças, mas apenas degradação natural ao longo do tempo, confirmando que o photocatalisador tem importante efeito no processo. Foi observada uma descoloração acelerada nos primeiros 30 min, que se acredita estar relacionada à adsorção física do corante à superfície do semicondutor, esse mesmo efeito já foi observado em trabalhos anteriores que apresentaram o ZnS como material de casca<sup>7</sup>.



**Figura 5.** Análise de fotodegradação do corante RhB utilizando os materiais CTO puro e CTO-ZnS.

#### 4. CONCLUSÕES

Concluímos que, diante da necessidade de produzir novos materiais que resolvam de maneira sustentável as questões ambientais do avanço tecnológico, os processos photocatalíticos com o uso de radiação solar e photocatalisadores baseados em  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnS}$  podem ser eficientemente aplicados à degradação de corantes orgânicos porque a descoloração completa das soluções aquosas de Rodamina B com o uso desses photocatalisadores apresentou-se satisfatória neste trabalho, sendo a do  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnS}$  responsável por 95% da degradação do corante em 180 min., fato este que, quando comparado com o CTO puro no mesmo intervalo de tempo, representa um aumento de 29% na descoloração do corante, visto que o CTO puro apresentou índice de degradação de 66%. Esses resultados estão sendo complementados para uma possível publicação no meio científico.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Szczepanik, Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: A review, *Appl. Clay Sci.* 141 (2017) 227–239. doi:10.1016/j.clay.2017.02.029.
- [2] A.O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, (2013) 189–218. doi:10.3390/catal3010189.
- [3] J. Han, Y. Liu, F. Dai, R. Zhao, L. Wang, Fabrication of CdSe/CaTiO<sub>3</sub> nanocomposites in aqueous solution for improved photocatalytic hydrogen production, *Appl. Surf. Sci.* 459 (2018) 520–526. doi:10.1016/j.apsusc.2018.08.026.
- [4] C.W. Raubach, Y.V.B. De Santana, M.M. Ferrer, V.M. Longo, J.A. Varela, W. Avansi, P.G.C. Buzolin, J.R. Sambrano, E. Longo, Strutural and optical approach of CdS@ZnS core-shell system, *Chem. Phys. Lett.* 536 (2012) 96–99. doi:10.1016/j.cplett.2012.03.090.
- [5] S. Arjunan, H.P. Kavitha, S. Ponnusamy, N. Mani, Y. Hayakawa, ZnS/CuS nanocomposites: an effective strategy to transform UV active ZnS to UV and Vis light active ZnS, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 9022–9033. doi:10.1007/s10854-016-4935-1.
- [6] M.L. Moreira, E.C. Paris, G.S. do Nascimento, V.M. Longo, J.R. Sambrano, V.R. Mastelaro, M.I.B. Bernardi, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo, Structural and optical properties of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight, *Acta Mater.* 57 (2009) 5174–5185. doi:10.1016/j.actamat.2009.07.019.
- [7] Q. Zhao, Y. Xie, Z. Zhang, X. Bai, Size-selective synthesis of zinc sulfide hierarchical structures and their photocatalytic activity, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 153–158. doi:10.1021/cg060521j.