

SÍNTESE POR ANTISSOLVENTE DE PEROVSKITA A BASE DE HALETOS DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

GIOVANNI FABRA¹; MATEUS FERRER²; TIAGO VOLKMER³

¹*Universidade Federal de Pelotas – giovannimikael07@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas – mateusmferrer@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – tiagovolkmer@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Perovskitas de haletos metálicos de chumbo têm atraído o interesse para diversas aplicações devido suas excelentes propriedades eletrônicas, ópticas e optoeletrônicas. Devido a não toxicidade e raio iônico semelhante ao Pb^+ , haletos ternários de Ag^+ (A_2AgX_3 com estrutura em cadeia e $AAgX_2$ com estrutura em camadas, $A=Rb^+$, Cs^+ ; $X=Cl^-$, Br^- , I^-) tornam-se uma classe alternativa para substituição do chumbo, assim como outros haletos metálicos, como as perovskitas duplas de fórmula $A_2B^I B^{III}X_6$ ($B^I=Ag^+$, Na^+ , K^+ , Li^+ ; $B^{III}=Bi^{+3}$, Sb^{+3} , In^{+3}). (JI et al., 2022; MARTINELLI et al., 2025; THAWARKAR et al., 2021; XU et al., 2025; YANG et al., 2024)

As perovskitas $CsAgCl_2$ foram inicialmente sintetizadas através da moagem de bolas, entretanto uma rota de síntese que tem ganhado destaque é o método de recristalização antissolvente, promovendo tempo reduzido e baixas temperaturas de processamento sem ligantes orgânicos, mantendo-se estável em atmosfera e temperatura ambiente, a 100°C, sob irradiação contínua de lâmpada Uv. Devido a sua estabilidade e propriedades optoeletrônicas, o uso desta classe de materiais para redução fotocatalítica de CO_2 tem sido abordado constantemente. (WU et al., 2021; ZHANG et al., 2020)

O objetivo deste trabalho é comparar diferentes parâmetros do método antissolvente com a finalidade de sintetizar perovskitas desta família, diminuindo o custo energético e/ou quantidade de precursores necessários, com a finalidade de redução fotocatalítica de Rodamina B (RhB), um corante utilizado em indústrias têxteis de significante preocupação ambiental, algo até então não descrito pela literatura. (MASEKELA et al., 2023)

2. METODOLOGIA

Para a síntese de $CsAgCl_2$ via recristalização antissolvente, foram feitas cinco diferentes amostras tendo $CsCl$ (99,5%) e $AgCl$ (99%) como precursores, adicionados ao DMSO postos sob agitação vigorosa e, após solubilizados, transferidos a um bequer com Isopropanol. As amostras foram sintetizadas sob tempo e temperaturas distintas como apresentado na Tabela 1. Para amostra I foi realizada a lavagem com água para ajuste de pH, entretanto devido a precipitação da $AgCl$ não foi possível obter o material desejado, já para a amostra V foi empregado maior proporção de DMSO.

A fotocatálise heterogênea foi realizada utilizando 25mg das amostras, colocadas em 50 mL de solução aquosa de RhB ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) (1×10^{-5} mol·L⁻¹). As amostras foram agitadas em temperatura ambiente, em uma caixa fechada por 30 minutos. Em seguida ficaram sob iluminação de seis lâmpadas UV-C (15 W TUB Phillips; intensidade máxima a 254 nm) por 45 minutos, com alíquotas

retiradas a cada 5 minutos nos três primeiros pontos e a cada 15 minutos nos dois últimos. As alíquotas foram centrifugadas a 14000 rpm para decantação das partículas e o sobrenadante foi analisado por espectroscopia Uv-Vis. O comprimento de onda utilizado para leitura foi 546 nm. Após a análise, o pó semicondutor foi separado, seco e reutilizado em uma solução de RhB de mesma concentração na proporção de 2 mL da solução para cada 1 mg de pó.

Tabela 1. Parâmetros de síntese antissolvente

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Isopropanol (mL)
I	70	30	125
II	70	30	125
III	25	120	30
IV	70	60	30
V	25	120	30

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise de difração de raios-X realizada (Figura 1), foi possível a determinação de fase ortorrômbica e grupo espacial Cmcm de número 63 em todas amostras analisadas, segundo as fichas 00-037-0875, que abrange até 55° e, 01-072-9851, sem que haja picos de difração adicionais mostrando alta pureza obtida através da rota de síntese. (GUO, 2025)

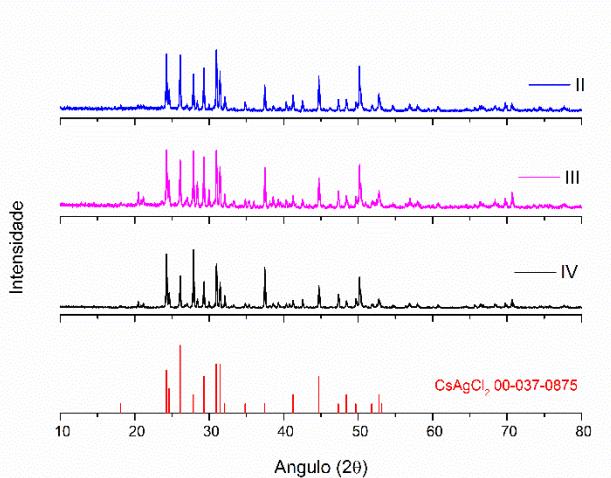


Figura 1. Difração de Raios-X das amostras II, III e IV.

As amostras utilizando menor temperatura, precisaram de mais tempo de agitação para que os precursores fossem dissolvidos por completo, entretanto ambas amostras apresentaram propriedade fotocatalítica heterogênea apresentando pouca diferença em suas propriedades com uma ligeira superioridade na eficiência da amostra IV, degradando o corante em sua totalidade em 30 minutos após a incidência de irradiação UVC, como demonstrado na Figura 2.

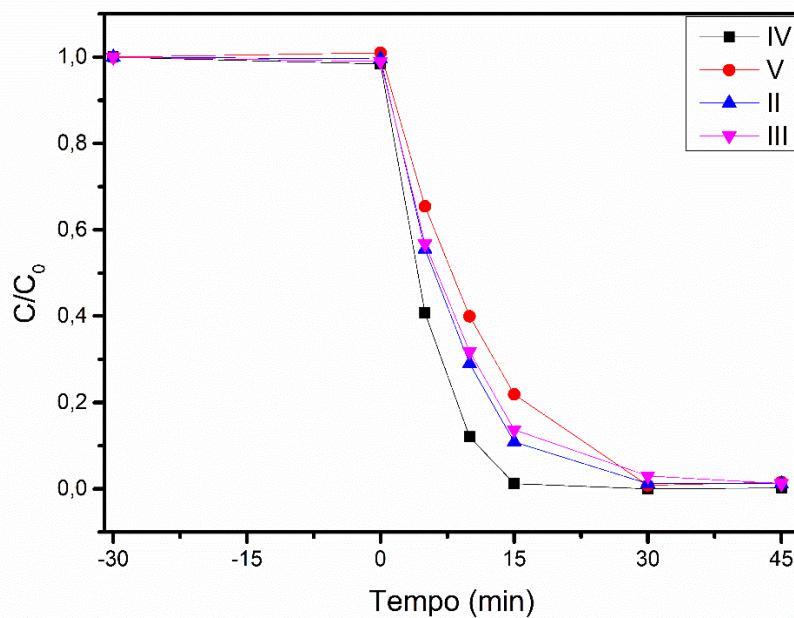


Figura 2. Variação na concentração de rhb utilizando as amostras como semicondutor photocatalítico.

O material não apresentou potencial de adsorção ou absorção, não havendo degradação significativa sem a irradiação, comprovando sua atividade photocatalítica que se mostrou presente em um segundo ciclo em ambas as amostras sintetizadas, tendo uma degradação de ~95% na amostra III, ~97% nas amostras II e IV e de ~98% na amostra V em 45 minutos sob irradiação UVC (Figura 3).

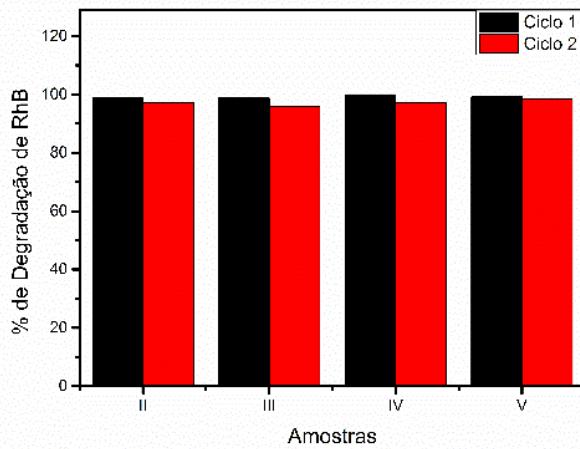


Figura 3. Reuso das amostras na fotocatálise.

4. CONCLUSÕES

Foi possível através de novos parâmetros de síntese, a obtenção da perovskita a base de haleto, além disto ambas amostras apresentaram atividade photocatalítica, o que demonstra as propriedades esperadas neste material. Devido a similaridade nos resultados, destaca-se a amostra IV, devido ao baixo tempo de aquecimento e quantidade baixa de Isopropanol. Foram enviadas as amostras II, III, IV e V para caracterização futura de Espectroscopia Raman e testes em atividade photocatalítica para degradação de outros corantes sintéticos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

JI, Sujun *et al.* Colloidal synthesis of size-confined CsAgCl₂ nanocrystals: implications for electroluminescence applications. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 24, p. 3669–3677, 2022.

MARTINELLI, Brenda *et al.* Evaluating the photocatalytic potential of the lead-free double perovskite halide Cs₂AgBiBr₆ for rhodamine-B degradation. **Journal of Alloys and Compounds Communications**, v. 6, p. 100064, maio 2025.

THAWARKAR, Sachin *et al.* Experimental and Theoretical Investigation of the Structural and Opto-electronic Properties of Fe-Doped Lead-Free Cs₂AgBiCl₆ Double Perovskite. **Chemistry - A European Journal**, v. 27, n. 26, p. 7408–7417, 6 maio 2021.

XU, Jiaxin *et al.* Tunable luminescence wavelength in silver-based metal halides CsAg(Cl_xBr_{1-x})₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1037, 10 ago. 2025.

YANG, Dongwen *et al.* Improving Optoelectronic Properties of Ternary Silver Chlorides via Defect Engineering. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 128, n. 5, p. 2223–2230, 8 fev. 2024.

WU, Daofu *et al.* Ultrastable Lead-Free CsAgCl₂Perovskite Microcrystals for Photocatalytic CO₂Reduction. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, p. 5110–5114, 2021.

ZHANG, Zixu *et al.* Color Tunable Self-Trapped Emissions from Lead-Free All Inorganic IA-IB Bimetallic Halides Cs-Ag-X (X = Cl, Br, I). **Small**, v. 16, n. 44, 1 nov. 2020.

MASEKELA, Daniel *et al.* Application of BaTiO₃-based catalysts for piezocatalytic, photocatalytic and piezo-photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial disinfection in wastewater: A comprehensive review. **Arabian Journal of Chemistry**. Elsevier B.V., , 1 fev. 2023.

GUO, Heng. Synthesis of low-dimensional metal halide CsAgCl₂ for X-ray scintillation applications. **Journal of Luminescence**, v. 277, 1 jan. 2025.