

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Mayra do Carmo Siqueira

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE TiO₂/GO E TiO₂/GO/SrTiO₃**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEX/DQ. 1464

D. 796

Mayra do Carmo Siqueira

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE TiO₂/GO E TiO₂/GO/SrTiO₃**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

Orientador: Prof^o Dr. Marcelo Machado Viana

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

S618s Siqueira, Mayra do Carmo
2021 Síntese, caracterização e propriedades
D fotocatalíticas de nanocompósitos de TiO_2/GO e
 $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{SrTiO}_3$ [manuscrito] / Mayra do Carmo Siqueira.
2021.

66 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcelo Machado Viana.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Poluentes -
Teses. 3. Águas residuais - Purificação - Teses. 4.
Nanotecnologia - Teses. 5. Fotocatálise - Teses. 6.
Dióxido de titânio - Teses. 7. Micro-ondas - Teses. 8.
Óxido de cálcio - Titânio - Teses. I. Viana, Marcelo
Machado, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Síntese, Caracterização e Propriedades Fotocatalíticas de Nanocompósitos de TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{SrTiO}_3$ "

Mayra do Carmo Siqueira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marcelo Machado Viana - Orientador
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo
UFMG

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado
UFMG

Belo Horizonte, 23 de setembro de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 23/09/2021, às 11:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hallen Daniel Rezende Calado, Professora do Magistério Superior**, em 24/09/2021, às 09:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Membro**, em 27/09/2021, às 10:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0972997** e o código CRC **5DE18C37**.

Referência: Processo nº 23072.249317/2021-37

SEI nº 0972997

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força e pela vida. Por me permitir realizar sonhos que jamais acreditaria possíveis de se tornarem realidade.

À toda minha família pelo sustento e por serem minha base de valores e de apoio para realização dos meus projetos. À minha mãe, Maria do Carmo por ser minha inspiração. Ao meu pai, Adriano por todo o apoio e ao meu irmão Adriano Jr., por me ajudar na realização de meus sonhos.

Ao meu marido, Matheus, por me incentivar em cada passo e me fazer acreditar em mim e em meus sonhos.

Ao meu orientador, professor Marcelo, pela convivência, pelos ensinamentos e pela paciência. Por ser minha inspiração acadêmica e científica e por acreditar em meu potencial.

Aos queridos amigos e colegas do laboratório 306 pela convivência e auxílio. Por tornarem o caminho mais prazeroso. Sobretudo aos queridos, Aline, Juliana, Sthéfany, Marielle, Jéssica, Rubens, Guilherme, Gabriella, Luísa, Michele e Anne.

Aos queridos amigos Caique, Yasmim e Anna Carolina que sempre se fizeram presentes mesmo com a distância física.

À professora Nelcy por ceder, gentilmente, o espaço do Laboratório de Materiais Nanoestruturados para alguns experimentos.

Ao professor Rubén, por gentilmente ceder o equipamento de espectroscopia UV-Vis para realização das análises para os ensaios fotocatalíticos.

Aos meus colegas e colaboradores do CIT SENAI que contribuíram com minha formação profissional.

Aos funcionários do Departamento de Química e do Centro de Microscopia da UFMG que se esforçam diariamente e contribuem para o avanço científico do país.

Aos professores do Departamento de Química que me ensinaram tantos conteúdos acadêmicos e também de formação humana.

Por fim, agradeço imensamente a todos que me ajudaram na realização deste trabalho. A todos os amigos que o Mestrado me proporcionou e todos os ensinamentos que serão levados comigo para sempre!

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não somos o que éramos antes.” (Marthin Luther King)

RESUMO

Os processos industriais têm levado a descartes de efluentes de matrizes complexas com potencial de contaminação de cursos d'água. Nesse sentido, a busca por nanomateriais capazes de degradar poluentes e que apresentem desempenho e estabilidade química em diferentes condições de aplicação tem sido o objetivo de muitos estudos na literatura. O desenvolvimento da nanotecnologia tem promovido avanços significativos na combinação de nanomateriais capazes de produzir energia mais limpa ou até mesmo fotodegradar substâncias com elevada toxicidade. No presente trabalho, foram sintetizadas nanopartículas (NPs) cristalinas de TiO_2 na fase anatásio (7 nm), de SrTiO_3 (STO - 13 nm) e nanoestruturas de GO. A síntese de TiO_2 e STO foi realizada a partir da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, que vêm sendo aplicada como uma alternativa mais eficiente e ambientalmente amigável, por se consumir menor quantidade de energia e de reagentes para a obtenção de materiais nanoparticulados. O GO (0,82 nm de espaçamento entre folhas) foi obtido a partir da metodologia de Hummers modificada, que é uma metodologia já aplicada na literatura que permite a obtenção de materiais com altas áreas superficiais e alto poder adsorptivo. Foram preparados nanocompósitos (NCs) de TiO_2/GO que variaram a concentração de GO com relação ao TiO_2 em 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 % em massa, como também NCs de $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{STO}$ com 0,50% em massa de GO variando-se a proporção de STO em 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 % em massa com relação ao TiO_2 . Todos os NCs foram submetidos a 180 minutos de reação em solução de rodamina B de concentração 10^{-5} mol.L⁻¹ sob radiação UV-C. Os melhores resultados obtidos foram para o NCs de composição TiO_2 -1,00% GO e para o NC de composição TiO_2 -0,50% GO-0,25% STO, que apresentaram porcentagens de fotodegradação da rodamina B de 95 e 91%, respectivamente.

Palavras-chave: nanocompósitos; nanopartículas de TiO_2 ; nanopartículas de STO; perovskitas; fotocatalise; nanoestruturas de GO.

ABSTRACT

Industrial processes have led to the disposal of effluents from complex matrices with the potential to contaminate watercourses. In particular, the search for nanomaterials capable of degrading pollutants with good performance and chemical stability under different application conditions has been the objective of many studies in the literature. Nanotechnology development has promoted significant advances in the combination of nanomaterials capable of producing cleaner energy or even photodegrading substances with high toxicity. In this work, crystalline nanoparticles (NPs): anatase TiO_2 (7 nm); SrTiO_3 (STO - 13 nm) and GO nanostructures were synthesized. The synthesis of TiO_2 and STO was carried out using microwave-assisted hydrothermal method, which has been applied as a more efficient and environmentally friendly, due to its low reagent and energy consumption to obtain nanoparticulate materials. The GO (0.82 nm spacing between sheets) was obtained from the modified Hummers methodology, which is a methodology already applied in the literature that allows obtaining materials with high surface area and adsorptive capacity. TiO_2/GO nanocomposites (NCs) were prepared according to variation of GO concentration in relation to TiO_2 (0.25, 0.50, 1.00 and 2.00% wt.%) as well as $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{STO}$ NCs containing 0.50 wt.% of GO with the STO proportions (0.25, 0.50, 1.00 and 2.00 wt.%) in relation to TiO_2 . The NCs were submitted to 180 minutes of reaction in a 10^{-5} mol. L^{-1} rhodamine B solution under UV-C radiation. The best results obtained were for the NC TiO_2 -1.00% GO and for the NC TiO_2 -0.50% GO-0.25% STO, which showed percentages of degradation of rhodamine B of 95 and 91%, respectively.

Keywords: nanocomposites; TiO_2 nanoparticles; STO nanoparticles; perovskites; photocatalysis; GO nanostructures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fases Cristalinas do TiO ₂	16
Figura 2: Mecanismo da fotocatalise heterogênea.....	17
Figura 3: Modelos representacionais dos diferentes tipos de nanoestruturas de carbono e diferentes dimensionalidades: (a) fulerenos (C ₆₀), (b) nanocebolos, (c) nanotubos de carbono, (d) nanocones, (e) nanotoroides, (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície Haeckelite, (i) nanofitas de grafeno, (j) clusters de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidais, (l) cadeias curtas de carbono, (m) cristais Schwarzite 3D, (n) nano-espumas de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D.....	18
Figura 4: Representações estruturais propostas para o óxido de grafeno.	19
Figura 5: Rota de processo para obtenção de GO	20
Figura 6: Mecanismo de ativação de um nanocompósito de TiO ₂ /grafeno.	21
Figura 7: Estrutura genérica de uma perovskita	22
Figura 8: Difratoograma da amostra de TiO ₂ tratada termicamente a 400°C.	35
Figura 9: Curva termogravimétrica da amostra de TiO ₂	37
Figura 10: Imagens das nanopartículas de TiO ₂ na fase anatásio (a) obtida por TEM (b) obtida por HRTEM.....	38
Figura 11: Difratoogramas de raios X das amostras de STO em a) STO antes da lavagem da lavagem com solução de ácido fórmico; b) STO após a lavagem com solução de ácido fórmico.	39
Figura 12: Curva termogravimétrica da amostra de STO sob atmosfera inerte.	41
Figura 13: Imagens das nanopartículas de SrTiO ₃ , juntamente com a difração de elétrons (a) e (b), detalhe de uma nanopartícula de SrTiO ₃ por HRTEM (c) e distanciamento interplanar evidenciado (d).	42
Figura 14: Difratoogramas de raios X para o grafite e GO obtido.	43
Figura 15: Espectro de FTIR para o grafite e GO obtido.....	44
Figura 16: Curvas termogravimétricas obtidas para o grafite e GO.	45
Figura 17: (a) Imagem TEM; (b) difração de elétrons; (c) EDS e (d) HRTEM evidenciando a presença de GO com poucas folhas e distanciamento interplanar para o TiO ₂ para o nanocompósito NC5.....	46
Figura 18: Curva de calibração para a Rodamina B	48
Figura 19: Curva de Degradação da Rodamina B pelas amostras TiO ₂ ; NC5 e NC8	49
Figura 20: Diagrama de níveis de energia dos compostos STO e TiO ₂ com seus valores de banda de energia proibida Fonte: Adaptado de ZHENG, ZHANG, MAO, 2013.	51
Figura 21: Degradação da Rodamina B pelos NC 4, NC 5, NC 6 e NC 7 (a). Imagens das soluções de rodamina B após 180 min de reação dos nanocompósitos NC3, NC4, NC5, NC6 e NC7, respectivamente (b).....	52

Figura 22: Curva de fotodegradação da rodamina B pelos nanocompósitos de NC 1 a NC 8.	54
Figura 23: Degradação da Rodamina B pelos NC 1 a NC 8.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estudos e aplicações de materiais à base de SrTiO ₃	25
Tabela 2: Composições dos nanocompósitos sintetizados.....	33
Tabela 3: Valores de degradação para cada NC.....	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	16
2.2	Óxido de grafeno (GO).....	18
2.3	Nanocompósitos de TiO ₂ /GO.....	20
2.4	Perovskitas.....	22
2.5	Titanato de Estrôncio (SrTiO ₃ – STO).....	23
2.6	Método de Síntese Hidrotermal Assistido por Micro-ondas.....	27
3	OBJETIVOS.....	30
3.1	Objetivos Específicos:.....	30
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
4.1	Síntese de nanopartículas de dióxido de titânio na fase anatásio (TiO ₂).....	31
4.2	Síntese de óxido de grafeno (GO).....	31
4.3	Síntese de nanopartículas de titanato de estrôncio (SrTiO ₃ - STO).....	32
4.4	Preparação de nanocompósitos de TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/STO.....	32
4.5	Teste Fotocatalítico.....	33
4.6	Caracterizações.....	34
5	RESULTADOS.....	35
5.1	Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO ₂).....	35
5.2	Nanopartículas de titanato de estrôncio (SrTiO ₃ - STO).....	38
5.3	Nanoestruturas de Óxido de Grafeno (GO).....	42
5.4	Nanocompósitos de TiO ₂ -GO-STO.....	45
5.5	Estudo Fotocatalítico.....	47
6	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais que sejam capazes de degradar, fotodegradar ou reduzir poluentes e substâncias que possam ser maléficas ao meio ambiente e à saúde humana tem sido cada vez mais recorrente na literatura. Isso porque a qualidade das águas dos rios, mares, oceanos e até mesmo do ar que o ser humano respira está cada vez pior no que diz respeito à potabilidade e adequabilidade para o consumo humano (DW, 2021). Isto faz com que seja cada vez mais imprescindível a busca por novos materiais e até mesmo a adequação de tecnologias existentes para que se possa ter melhores controles de processos de produção, otimização e controle de lançamento de efluentes e tratamento de poluentes.

A nanotecnologia e o estudo de materiais nanoestruturados é cada vez mais frequente na literatura e está presente em diversas esferas e áreas de atuação. É possível encontrar estudos na área médica para auxílio de tratamento de câncer (SHAKERI-ZADEH et al., 2021), desenvolvimento de materiais tribológicos, ou seja, melhora nas propriedades de interação com superfícies de materiais, cosméticos e afins (BHUSHAN, 2020), nanosensores para produção de combustíveis (HOSOGI et al., 2021; MISHRA et al., 2021) dentre outros. Nessa vertente, um material promissor é o óxido de grafeno, que é um derivado do grafeno e um dos materiais mais estudados por pesquisadores da área de materiais, dada sua versatilidade e até mesmo a abundância do elemento base, o carbono, na natureza. Algumas de suas principais propriedades podem ser destacadas, como: a alta área superficial específica, estabilidade coloidal em uma gama de solventes, incluindo a água e propriedades elétricas que podem ser moduladas de acordo com o grau de oxidação (MARCANO et al., 2010)

O dióxido de titânio nanoparticulado é outro material que traz consigo inúmeros benefícios, além de já ser um material utilizado amplamente na indústria como pigmento e até mesmo em células fotovoltaicas para produção de energia. Estudos já realizados comprovam a eficiência do TiO_2 em sistemas fotocatalíticos para degradação de poluentes (MACHADO, 2016).

Outro grupo de materiais que vêm se destacando na vertente de redução de poluentes e produção de energia são as perovskitas. As perovskitas são materiais que compõe uma enorme classe de materiais, podendo ser óxidas, híbridas e inorgânicas, o que faz com que seja possível modificar a composição destes materiais para se adequar a diversas aplicações, desde degradação de poluentes até produção de combustíveis, tais como hidrogênio (SILVA FILHO, 2017). O titanato de estrôncio (SrTiO_3 - STO) pertence a uma família de óxidos de

perovskitas com aplicação em áreas como remoção de óxidos de nitrogênio, fotodegradação de poluentes orgânicos e quando combinado a outros materiais formando heteroestruturas, suas propriedades podem ser modificadas dependendo da aplicação de campos elétricos e magnéticos, luz, tensão e temperatura (CHRISTENSEN et al., 2019; GUO et al., 2020).

Nesse trabalho foram estudadas as combinações destes 3 nanomateriais e avaliadas as propriedades fotocatalíticas de sistemas englobando o TiO_2/GO e o $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{STO}$. Para o nanocompósito trifásico, até a presente data, não foram encontrados estudos na literatura, razão pela qual se tornou mais relevante o estudo da associação destes nanomateriais e de como a razão de GO e STO interfere nas propriedades físico-químicas e fotocatalíticas já conhecidas e consolidados do TiO_2 .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio é um semicondutor que pode se apresentar em três formas distintas no que diz respeito às suas variedades cristalográficas: anatásio, bruquita e rutilo (Figura 1) (RODRIGUES, 2016) . Dentre estes, as duas formas mais comuns no que diz respeito à aplicação industrial são os polimorfos na fase anatásio e na fase rutilo que apresentam sistema cristalino tetragonal. A fase que possui maior interesse na aplicação em fotocatalise é a anatásio por ser mais estável termodinamicamente como nanopartícula em dimensões menores que 11 nm (PEREIRA, 2010; VIANA, 2011).

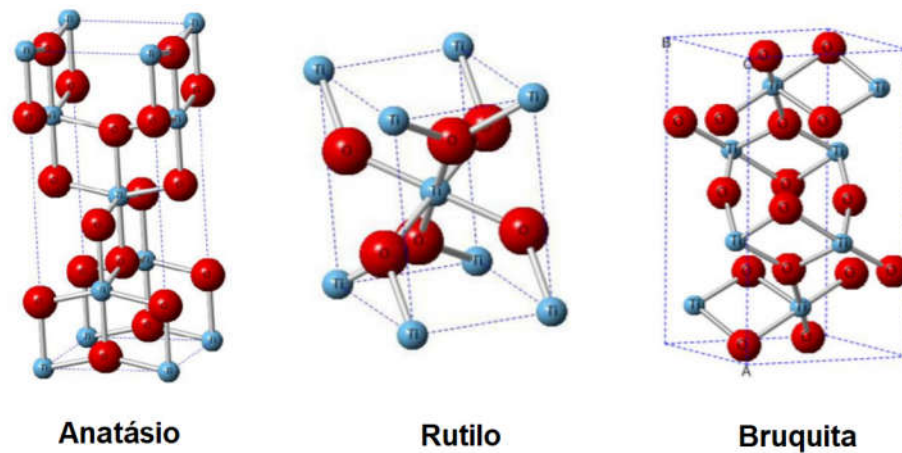


Figura 1: Fases Cristalinas do TiO₂.

Fonte: Adaptado de MACHADO, 2016.

O mecanismo de fotocatalise do TiO₂ consiste na aplicação de luz ultravioleta que promove a excitação do elétron que se desloca da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). No buraco (gap) que é deixado pelo elétron na BV ocorrem as reações de oxidação pelo fato deste buraco ter carga parcial positiva, enquanto na BC ocorrem as reações de redução pelo elétron migrado. A energia necessária para que ocorra esse deslocamento é chamada de energia de energia proibida (*band-gap*) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O grande desafio do desenvolvimento de materiais fotocatalíticos consiste em aumentar o tempo em que o elétron fica disponível na BC para que as reações de redução sejam mais eficientes.

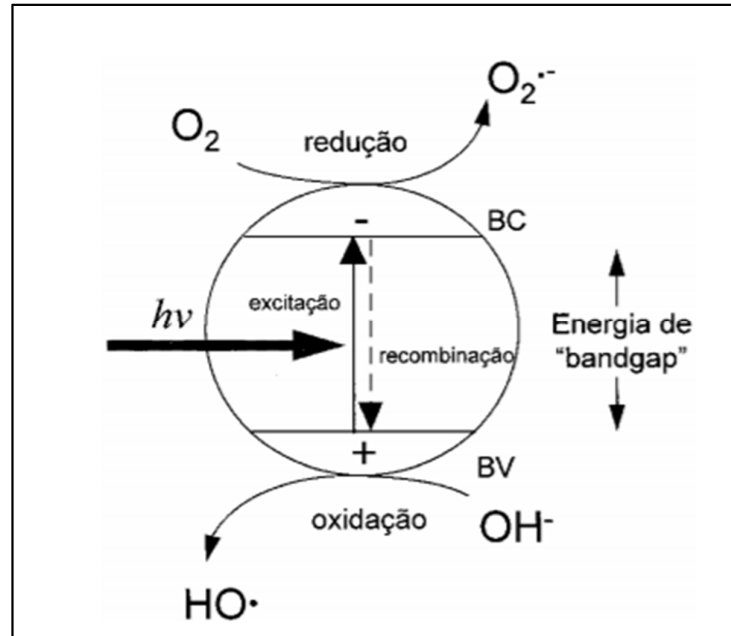


Figura 2: Mecanismo da fotocatalise heterogenea

Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1998)

O dióxido de titânio nanoparticulado na fase anatásio tem band-gap próximo a 3,2 eV, o que corresponde à necessidade de aplicação de radiação ultravioleta (UV) para sua fotoativação. As principais vantagens da aplicação de TiO_2 em sistemas fotocatalisadores estão relacionados a fatores como baixa toxicidade, estabilidade térmica e baixo custo de produção (FALK, 2018).

Dentro do desafio de tornar mais eficiente a fotocatalise, se destacam as dopagens ou formação de nanocompósitos com os materiais nanoparticulados a base de TiO_2 . Estas modificações objetivam diminuir o tempo de recombinção do par elétron-buraco e ainda diminuir a energia necessária para a excitação do elétron para que seja possível a aplicação de fontes de luz visível, por exemplo. (BASAVARAJAPPA et. al., 2019). Alguns trabalhos na literatura evidenciam a combinação de TiO_2 com materiais à base de óxido de grafeno (GO), titanatos, como o titanato de estrôncio (STO) (DI LIBERTO et al., 2020; OKADA; TAKAHASHI, 2019), dentre outros, que mostram resultados satisfatórios na degradação de substâncias pelo aumento do tempo de recombinção de elétrons na estrutura durante a fotocatalise heterogenea.

2.2 Óxido de grafeno (GO)

A capacidade singular do elemento químico carbono de se combinar com si próprio e outros elementos químicos têm impulsionado a busca e a descoberta de uma vasta diversidade de formas estruturais naturais ou sintéticas para o carbono sólido, com destaque para os materiais de carbono nanoestruturados. (TERRONES et al., 2010). A evolução tecnológica e científica tem permitido o estudo de diversas nanoestruturas de carbono, como as mostradas na Figura 3.

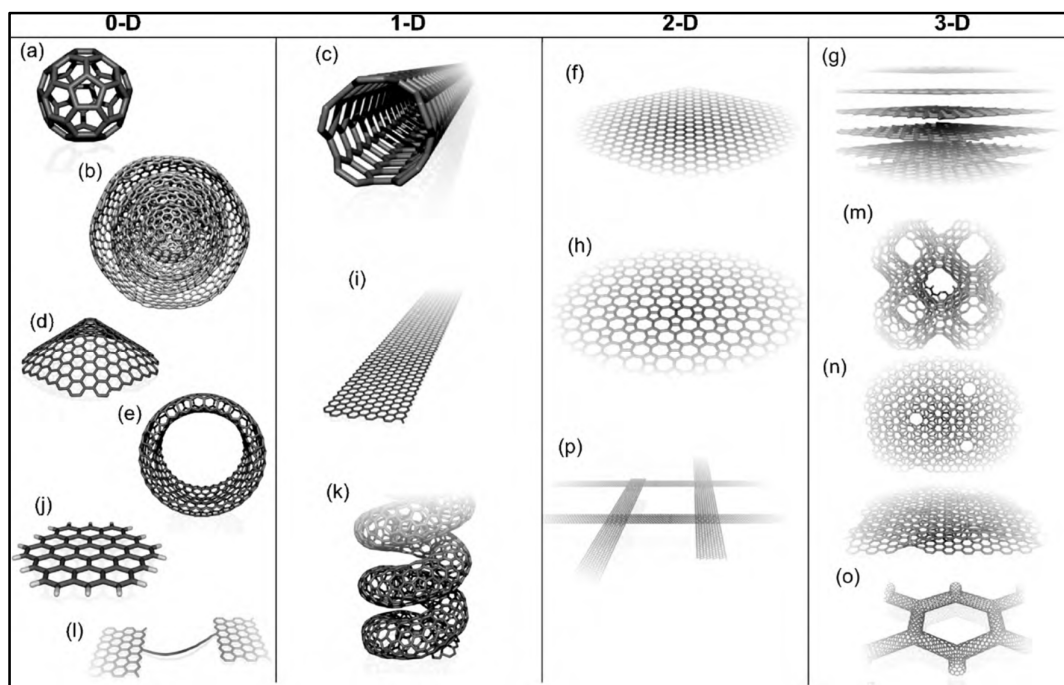


Figura 3: Modelos representacionais dos diferentes tipos de nanoestruturas de carbono e diferentes dimensionalidades: (a) fulerenos (C60), (b) nanocébolos, (c) nanotubos de carbono, (d) nanocônes, (e) nanotoroides, (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície Haecelite, (i) nanofitas de grafeno, (j) clusters de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidais, (l) cadeias curtas de carbono, (m) cristais Schwarzite 3D, (n) nano-espumas de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D

Fonte: (TERRONES et al., 2010)

Dentre as nanoestruturas formadas apenas por carbono, o grafeno tem sido um protagonista de diversos estudos, por apresentar espessura atômica e propriedades elétricas, mecânicas e ópticas diferenciadas, o que tem permitido aplicações em áreas estratégicas como: eletrônica, compósitos, fluidos, dispositivos de estocagem de energia, sensores, membranas

de separação, dentre outras (ZURUTUZA; MARINELLI, 2014). Apesar do grafeno ser definido pela IUPAC como uma camada gráfitica individual, diversos trabalhos bem aceitos pela comunidade científica englobam poucas camadas de carbono nessa terminologia (TÖLLE; GAMP; MÜLHAUPT, 2014). Desde 2004 diversas rotas físicas e químicas foram desenvolvidas para a produção de grafeno (NOVOSELOV et al., 2004) principalmente por micro-clivagem mecânica, deposição química em fase vapor (CVD), crescimento epitaxial e exfoliação química do grafite em fase líquida (DHAKATE et al., 2011).

Os processos de exfoliação química do grafite levam à preparação do derivado do grafeno, o óxido de grafeno (GO), um nanomaterial que comparativamente apresenta menor hidrofobicidade permitindo a preparação de dispersões estáveis em diversos solventes, incluindo a água, o que amplia seu espectro de aplicações (SYAMA; MOHANAN, 2019). O óxido de grafeno, inicialmente chamado de ácido gráfitico, é conhecido há mais de um século. O GO foi primeiro sintetizado por Brodie em 1859, por meio do tratamento do grafite por oxidação com clorato de potássio e ácido nítrico (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). A partir daí muitas outras metodologias têm sido propostas para a obtenção do óxido de grafeno, em sua maioria pela esfoliação química do grafite via reações com ácidos fortes. Nesse sentido, muitos modelos estruturais para o GO têm sido apresentados pelos pesquisadores, como mostrado na Figura 4 (DREYER et al., 2010).

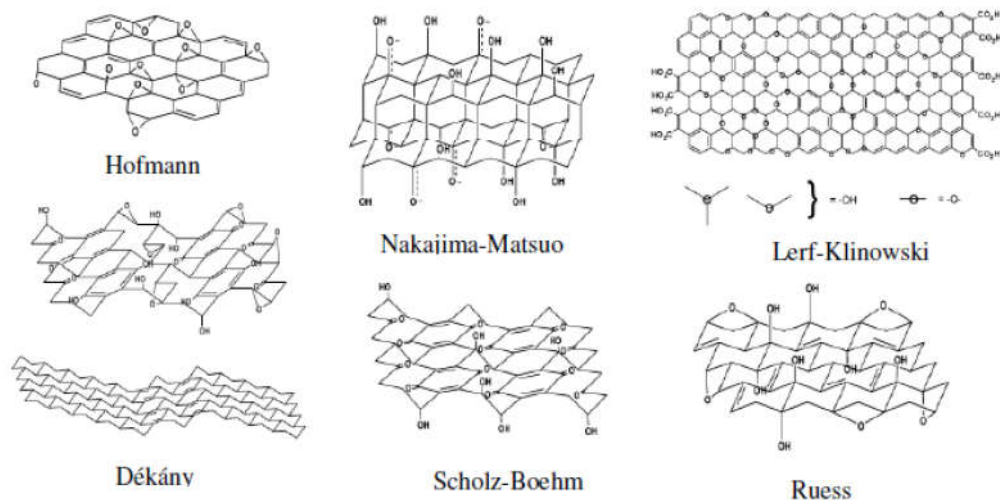


Figura 4: Representações estruturais propostas para o óxido de grafeno.

Fonte: (DREYER et al., 2010)

A Figura 5 mostra esquematicamente os processos típicos de oxidação e esfoliação química partindo do grafite que leva à preparação do GO. Alguns outros métodos para

preparação de GO têm sido usados, tais como métodos solvotérmicos, eletroquímicos e assistidos por micro-ondas, como abordagens rápidas e eficientes para esfoliação do grafite (VIANA et al., 2015).

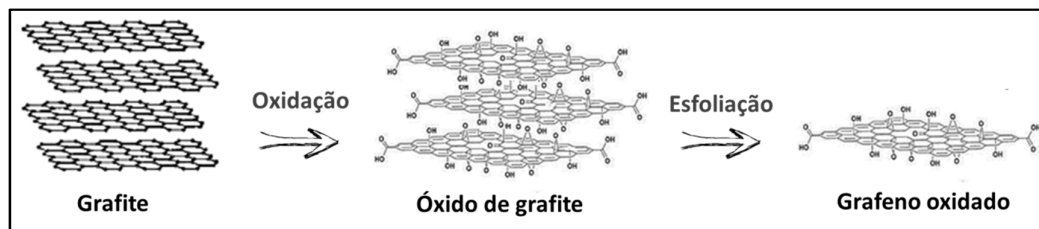


Figura 5: Rota de processo para obtenção de GO

Fonte: Autoria Própria.

O GO é constituído por diferentes funções oxigenadas em sua superfície, como grupos hidroxilas e epóxi localizados principalmente no plano basal e grupos carboxílicos e carbonilas inseridos principalmente nas bordas das folhas de carbono (SHEN et al., 2013). O GO em suspensão permite a produção de nanofluidos estáveis devido à presença das funções oxigenadas, o que não é alcançado pelo uso do grafeno sem modificação química. Essas características viabilizam sua utilização combinada a materiais cerâmicos, poliméricos e também semicondutores, como o TiO_2 .

2.3 Nanocompósitos de TiO_2/GO

Inúmeros estudos podem ser encontrados na literatura retratando o desenvolvimento de nanocompósitos a base de nanopartículas de TiO_2 e GO para o aprimoramento da fotodegradação de poluentes, basicamente em função da elevada área superficial específica e capacidade de adsorção do GO, o que favorece a aproximação/interação entre as moléculas de poluente e as espécies como radicais livres oxigenados e/ou elétron/buraco (e^-/h^+) fotogerados (BHANVASE; SHENDE; SONAWANE, 2017). O efeito sinérgico entre nanopartículas de TiO_2 e GO tem sido atribuído não somente às propriedades adsorptivas, mas também à significativa facilitação do transporte de carga pela estrutura do óxido de grafeno, desfavorecendo a recombinação do par e^-/h^+ , favorecendo a geração de radicais livres e possibilitando o uso de luz ultravioleta e luz visível para ativação dos nanomateriais, como mostrado na Figura 6 (ZHAO et al., 2012).

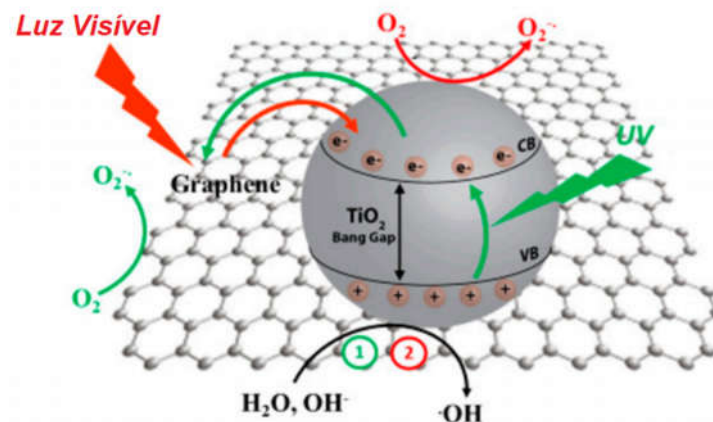


Figura 6: Mecanismo de ativação de um nanocompósito de TiO₂/grafeno.

Fonte: Adaptado de ZHAO et al., 2012.

Jiang G. e colaboradores (JIANG et al., 2011) desenvolveram uma metodologia de deposição em fase líquida para sintetizar nanocompósitos de óxido de grafeno e NPs de TiO₂. Após tratamento térmico a 200°C, os nanocompósitos apresentaram fotoatividade melhorada para o alaranjado de metila, comparativamente ao TiO₂ comercial P25. A melhoria nessa propriedade foi atribuída à formação de um nanossistema bidimensional como suporte com considerável área superficial específica, maior capacidade adsortiva e transferência eletrônica.

Torkaman N. e colaboradores (TORKAMAN; RASULI; TARAN, 2020) prepararam um nanocompósito de GO decorado com nanopartículas de TiO₂ por descarga por arco elétrico. As técnicas instrumentais utilizadas comprovaram a coexistência das fases cristalinas, anatásio e rutilo e confirmaram a redução térmica do GO, o que possibilitou o estabelecimento de ligações Ti – O – C. Os ensaios fotocatalíticos envolvendo o corante rodamina B evidenciaram a possibilidade de extensão da absorção de luz no comprimento de onda do visível. Além disso, a aplicação do nanocompósito como camada ativa de um fotoanodo em células solares sensibilizadas por corantes levou a incrementos em sua eficiência quando comparada àquela obtida pelo uso de TiO₂ puro.

A rota sol-gel foi a metodologia escolhida por Naknikham e colaboradores (NAKNIKHAM et al., 2017) para a preparação de nanocompósitos de GO-TiO₂. Os pesquisadores avaliaram a influência das nanoestruturas entre si nas propriedades morfológicas e estruturais obtidas. Nesse estudo, NPs de TiO₂ em uma mistura das fases

cristalinas anatásio e bruquita foram obtidas. A presença de GO não influenciou a porcentagem de fases de TiO_2 existentes, porém afetou o tamanho e dispersão das NPs de TiO_2 . Além disso, as nanoestruturas de GO retardaram a transição da fase amorfa para TiO_2 anatásio. Já a presença das NPs de TiO_2 fez com que a redução térmica do GO ocorresse em temperaturas mais elevadas comparativamente ao GO puro. Adicionalmente, dependendo da proporção entre as nanoestruturas, observou-se a intercalação das NPs de TiO_2 entre as folhas de GO. Esses resultados revelaram a possibilidade de modulação morfológica e estrutural dos nanocompósitos, o que permite um planejamento mais assertivo no desenvolvimento de fotocatalisadores com morfologia e desempenho desejados.

2.4 Perovskitas

As perovskitas são substâncias de fórmula geral ABX_3 , onde A é um cátion de maior tamanho, B também um cátion, porém de menor tamanho e X é um ânion. As perovskitas geralmente se apresentam em forma cúbica e foram estudadas inicialmente por Lev Perovski, um pesquisador russo, que estudou o mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) e descobriu as propriedades desse grupo de materiais (SILVA, 2013; SILVA FILHO, 2017).

Segundo (SILVA, 2013), a perovskita ideal é caracterizada pela soma das valências dos cátions A e B como sendo igual a 6, uma vez que X tem valência geralmente igual a 2, essa é a condição para que haja eletroneutralidade, conforme estrutura mostrada na Figura 7. Se isso não ocorrer, começarão a existir defeitos como vacâncias na estrutura.

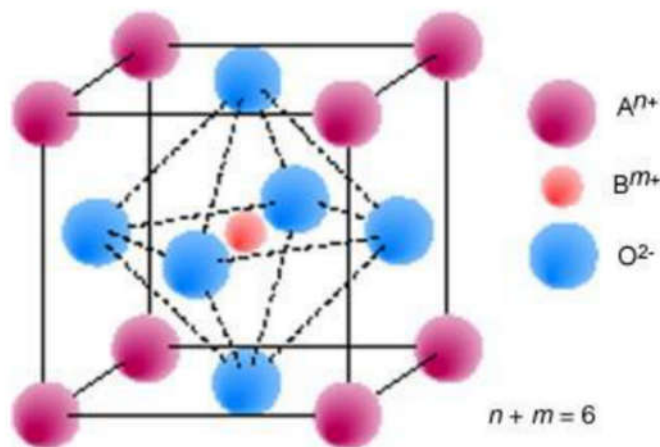


Figura 7: Estrutura genérica de uma perovskita

Fonte: (SILVA, 2013)

Há diversos “tipos” de perovskitas estudadas e sintetizadas atualmente: as óxidas, onde o ânion é o oxigênio, de haleto, onde os ânions são os elementos cloro, bromo ou iodo. Outra forma de classificá-las é devida a configuração dos cátions: as puramente inorgânicas são aquelas que possuem cátions inorgânicos (PbTiO_3 , SrTiO_3) e as perovskitas híbridas orgânico-inorgânicas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$), onde M é geralmente o Pb ou o Sn e X um haleto (SILVA FILHO, 2017). A maior parte dos estudos encontrados na literatura para as perovskitas óxidas e inorgânicas são relacionados às propriedades elétricas desses compostos. É o caso do BiFeO_3 estudado por Mocherla e colaboradores (MOCHERLA et al., 2013), CaTiO_3 (MOREIRA. et al., 2009) e SrTiO_3 (GAO et al., 2020)

Outra grande tendência que é vista está relacionada com as perovskitas chamadas “*lead-free*”, em tradução livre são materiais livres de chumbo. O chumbo é conhecido pelo seu potencial tóxico e cumulativo no ambiente e então, neste sentido, estudos que trazem a do Pb, que na perovskita é o cátion A, por outras perovskitas, como o BiFeO_3 ou BaTiO_3 são encontrados (TU et al., 2018) e ainda perovskitas com o elemento Césio, como o caso da perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (SHAH et al., 2017).

2.5 Titanato de Estrôncio (SrTiO_3 – STO)

O titanato de estrôncio, SrTiO_3 (STO) é uma perovskita que pertence ao grupo das perovskitas óxidas, cuja estrutura é definida por ABO_3 . Nessa estrutura, A é composto geralmente por elementos dos grupos I e II da tabela periódica e B é geralmente composto por elementos de transição. Essa configuração faz com que essa classe de perovskitas seja bem estável e de grande interesse de estudo por conta das propriedades que apresenta (AHMAD et al., 2016; PHOON et al., 2019). O STO é uma perovskita cúbica em temperatura ambiente e pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221) (MOREIRA et al., 2012).

A configuração descrita permite que o STO apresente uma energia de *band gap* de aproximadamente 3,2 eV (MOREIRA et al., 2012; PHOON et al., 2019; XIAN et al., 2018; ZHENG; ZHANG; MAO, 2013) e com isso uma gama de aplicações são observadas na literatura para esse material.

Por ser um material já estudado amplamente na literatura, são encontrados muitos trabalhos com aplicações diversificadas, conforme pode ser observado na tabela a seguir (Tabela 1).

Tabela 1: Estudos e aplicações de materiais à base de SrTiO₃

AUTORES	PARTÍCULA	TIPO	APLICAÇÃO
(ROSA SILVA ET AL., 2020)	Y-SrTiO ₃	Dopagem	Biosensor para detecção de H ₂ O ₂
(MATERIALS, 2018)	Ag,Cr-SrTiO ₃	Dopagem	Remoção de poluentes orgânicos pelo H ₂ O ₂
(GOVINDASAMY ET AL., 2019)	SrTiO ₃ -rGO	Nanocompósito	Detecção de triptofana
(RAJA; RAJA PUGALENTHI; RAMESH PRABHU, 2019)	SPEEK/PAI/SrTiO ₃	Nanocomposito Polimérico	Células de Combustíveis (PEMFC)
(SRTIO, 2019)	SrTiO ₃ /TNT/TiO ₂	Nanocompósito	Fotocatálise
(PARK; JU; KIM, 2019)	Ag/SrTiO ₃	Nanocompósito	Estudo das propriedades termoelétricas
(THOMAS; ALEXANDER, 2019)	Co _{0.3} Zn _{0.7} Fe ₂ O ₄ -SrTiO ₃	Nanocompósito	Remoção fotocatalítica 2-chlorophenol
(SHAHABUDDIN ET AL., 2019)	PANI-SrTiO ₃	Nanocompósito	Eletrodo
(BANTAWAL ET AL., 2019)	Porous graphene-SrTiO ₃	Nanocompósito	Fotocatálise
(BAKHSI ET AL., 2020)	Nb-doped SrTiO ₃ /TiO ₂	Dopagem de nanocompósito	Estudo das propriedades
(PUNDE; RAJPUROHIT; SRIVASTAVA, 2019)	N-doped graphene/SrTiO ₃	Dopagem de nanocompósito	Detecção de difenidramina e bromexina
(ESKANDARI ET AL., 2019)	CoFe ₂ O ₄ -SrTiO ₃	Nanocompósito	Fotodegradação
(WAN ET AL., 2019)	Ag/SrTiO ₃	Nanocompósito	Fotocatálise redução CO ₂ e aumento H ₂
(HAN ET AL., 2019)	CdSe/SrTiO ₃	Nanocompósito	Produção de hidrogênio por focatalise
(WU ET AL., 2019)	rGO/Nb-doped SrTiO ₃	Compósito	Estudo das propriedades
(BANTAWAL; SHENOY; BHAT, 2020)	V-doped SrTiO ₃	Dopagem /Nanocubos	Fotocatálise
(XIA ET AL., 2020)	SrTiO ₃ /PbBiO ₂ Br	Nanocompósito	Fotocatálise/Dispositivo fotovoltaico

AUTORES	PARTÍCULA	TIPO	APLICAÇÃO
(SHENOY; BANTAWAL; BHAT, 2018)	Rh-SrTiO ₃	Dopagem	Estudo teórico e experimental das propriedades
(CHEN ET AL., 2018)	La-SrTiO ₃	Dopagem	Células de Combustível - Eletrodo
(ZHANG ET AL., 2018)	SrTiO ₃ :Pr ³⁺	Dopagem	Estudo das propriedades fotoluminescentes
(SHAH ET AL., 2017)	Ag/AgX/SrTiO ₃ (X=Cl, Br)	Nanocompósito	Fotocatálise
(AHMAD ET AL., 2016)	rGO/SrTiO ₃	Nanocompósito	Deteccção de compostos nitroaminicos
(ALHARBI ET AL., 2016)	SrTiO ₃ /NiO	Nanocompósito	Separação moléculas da água
(SHAHABUDDIN ET AL., 2016A)	PANI/GO/SrTiO ₃	Nanocompósito Polimérico	Remoção de corantes carcinogênicos de soluções aquosas
(HOSSEINI; ZAMANI, 2016)	SrTiO ₃ /BaFe ₁₂ O ₉ /PANI	Nanocompósito Polimérico	Estudo de propriedades
(ZHANG ET AL., 2016)	Ag-SrTiO ₃	Nanocompósito	Degradação de NO no ar
(RASHIDI NODEH; SERESHTI, 2016)	GO/MNPs-SrTiO ₃	Nanompósito	Remoção de Antibióticos
(HOSSEINI; ZAMANI; MOUSAVI, 2015)	SrTiO ₃ /SrFe ₁₂ O ₁₉ /PANI	Nanocompósito Polimérico	Estudo de propriedades

É possível analisar, conforme Tabela 1, que o STO permite combinações com metais, como a prata (ZHANG et al., 2016) onde os autores estudaram a degradação de óxido de nitrogênio no ar com nanocompósitos de Ag-STO. Esta degradação ocorreu em luz visível e permitiu uma remoção de até 30% de NO do ar ambiente. Em outro exemplo de combinação de STO com metais como o cromo e a prata, foi possível a remoção de corante orgânico alaranjado de metila em concentração de 0,4% em massa dos metais em relação ao STO em que 98,8% deste corante foi degradado sob luz solar (MATERIALS, 2018).

Com materiais à base de óxido de grafeno (GO) também são encontrados estudos na literatura que mostram melhora nas propriedades do STO. Um estudo realizado com nanocompósitos de STO com o óxido de grafeno reduzido (rGO) mostrou que é possível desenvolver eletrodos para sensores a partir destes materiais para a detecção de aminoácidos em amostras biológicas obtendo-se alta seletividade e sensibilidade (GOVINDASAMY et al., 2019). Já em aplicação em fotocatalise, o trabalho desenvolvido por Bantawal e colaboradores evidenciou uma alta performance fotocatalítica de grafeno poroso com STO (PGST), um compósito que foi capaz de reduzir cerca de 92% de azul de metileno em 120 minutos de reação sob um radiação de comprimento de onda entre 410 e 700 nm em um reator de alta pressão (BANTAWAL et al., 2019).

2.6 Método de Síntese Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

Os mecanismos utilizados para a obtenção de materiais são diversos, tais como método solvotérmico, hidrotérmico, sol-gel, dentre outros.

O método solvotérmico é realizado com solventes orgânicos como por exemplo cetonas, tolueno e álcoois. Este método geralmente é conduzido em autoclaves para controle de temperatura e/ou pressão (PHOON et al., 2019). Neste sentido, são necessários solventes que podem ser de difícil obtenção e muitas vezes com alto potencial de toxicidade. Além disso, geralmente nestes métodos os tempos de reação são longos para a formação de nanomateriais. Bantawal e colaboradores, em seus estudos, obtiveram nanopartículas de STO com grafeno poroso após 16 horas de reação a 160°C (BANTAWAL et al., 2019). Já em outro estudo do mesmo autor publicado em 2020, foram obtidos nanocubos de SrTiO₃ dopado com vanádio após 4 horas de reação a 200 °C em autoclave (BANTAWAL; SHENOY; BHAT, 2020). Em outra vertente, um estudo desenvolvido em 2016 por Zhang e colaboradores obteve

nanocompósitos de Ag-STO após 24 horas de reação em autoclave em temperatura de 160°C (ZHANG et al., 2016).

Outro método de síntese recorrente na literatura é o método hidrotermal. Neste método, assim como no método solvotérmico, também ocorre em autoclaves para controle de temperatura e/ou pressão. Essas reações ocorrem na pressão de saturação do vapor no meio aquoso. Estes métodos permitem um controle de tamanho e distribuição das partículas e tem sido usado industrialmente para obtenção de nanomateriais (PHOON et al., 2019). Wang e colaboradores em 2020 obtiveram nanoestruturas de STO através do método hidrotermal. Para isso, os tempos de reações variaram de 24 a 40 horas em autoclave em alta pressão à 220°C (WANG et al., 2020). Na mesma vertente, há trabalho de compósitos baseados em TiO₂ obtidos através de síntese hidrotermal. Liu e Ma em 2019 obtiveram STO/TiO₂ onde a reação aconteceu durante 24 horas em temperatura de 180°C, através de autoclave (LIU; MA, 2019). Outros métodos, como o sol-gel, também são utilizados na obtenção de materiais cerâmicos (HUANG; WEY, 2014).

Um método que vem ganhando notoriedade no desenvolvimento de sínteses de materiais cerâmicos é o método hidrotermal assistido por micro-ondas. Neste método, assim como no método hidrotermal convencional o meio aquoso é utilizado. Porém, neste caso, o reator utilizado tem como meio de aquecimento as micro-ondas que faz com que o tempo de reação diminua e também que utilizando temperaturas mais brandas seja possível atingir estruturas e morfologias distintas. Este menor tempo e menor temperatura necessários tornam o processo de síntese ambientalmente amigável e mais eficiente (MOREIRA et al., 2009).

O princípio deste método é baseado nas interações das micro-ondas com o material e meio reacional. A irradiação por micro-ondas induz uma rotação molecular devido ao alinhamento dipolar da água com o campo elétrico oscilante externo, ou seja, a energia é transmitida ao material que interage molecularmente com o campo magnético. Isso faz com que haja um rápido e homogêneo aquecimento em um curto período de tempo, gerando uma nucleação homogênea, o que faz com que o crescimento das partículas formadas seja homogêneo (FALK et al., 2018).

Alguns tipos de materiais como o TiO₂ (FALK et al., 2018) e também o SrTiO₃ (MOREIRA et al., 2012) têm sido sintetizados utilizando esta técnica de síntese. Para o TiO₂ neste trabalho, foi necessário um tempo entre 10 e 20 minutos em temperaturas máximas de 200°C para se obter um material nanoparticulado. O SrTiO₃ foi obtido em tempos máximos de

160 minutos, sendo que em 10 minutos de reação já foi evidenciado material nanoparticulado, em temperaturas máximas de 140°C.

Estes estudos comprovam a eficiência da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas no que diz respeito ao tempo necessário de reação e energia consumida em comparação com os métodos convencionais citados anteriormente: solvotérmico e hidrotermal convencionais. Vale ressaltar que industrialmente, seria interessante estudar e analisar o custo-benefício deste método frente a outros já consolidados na indústria química.

3 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho consiste em sintetizar e caracterizar os nanocompósitos TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{SrTiO}_3$ (STO) e avaliar suas propriedades fotocatalíticas.

3.1 Objetivos Específicos:

- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 e de STO via método hidrotermal assistido por micro-ondas;
- Sintetizar óxido de grafeno via metodologia de Hummers modificada;
- Caracterizar e avaliar as propriedades físico-químicas do TiO_2 , GO e STO.
- Preparar os nanocompósitos TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{STO}$ em diferentes composições em massa via sonicação;
- Caracterizar e avaliar as propriedades físico-químicas dos nanocompósitos obtidos.
- Avaliar as propriedades fotocatalíticas dos nanocompósitos obtidos utilizando o corante rodamina B.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese de nanopartículas de dióxido de titânio na fase anatásio (TiO₂)

A síntese das nanopartículas de TiO₂ foi realizada por meio do processo de precipitação, no qual, o precursor utilizado foi o tetracloreto de titânio (TiCl₄) Merck ($\geq 97\%$) em meio aquoso em banho de gelo, em temperatura próxima de 10°C. Então, foi adicionado hidróxido de amônio P.A cuidadosamente até que o pH do sistema atingisse valor próximo a neutralidade (pH próximo a 7). O sistema foi deixado sob agitação por cerca de 30 minutos.

Logo após o sistema foi levado para reação no reator micro-ondas onde a temperatura atingida foi de 80°C em 6 minutos e permaneceu em reação por mais 4 minutos nessa temperatura. Após a reação, o sistema foi resfriado no próprio reator até atingir a temperatura próxima a ambiente.

A suspensão obtida foi lavada com água destilada e centrifugada em velocidade de 3000 rpm por 10 minutos, cada lavagem, até que o pH estivesse próximo da neutralidade. Após lavadas, as amostras foram secadas por cerca de 2 horas e 30 minutos a 85°C em estufa e posteriormente foram calcinadas em forno na temperatura de 400°C por 2 horas sendo a taxa de aquecimento de 5°C/min. Findado esse processo, as amostras foram pulverizadas e levadas às caracterizações que serão descritas.

4.2 Síntese de óxido de grafeno (GO)

A síntese de óxido de grafeno foi realizada seguindo a metodologia de Hummers modificada onde o grafite do tipo Micrograf reagiu com agentes oxidantes fortes, como ácidos e permanganatos a fim de exfoliar o material (MARCANO et al., 2010).

Ácido sulfúrico concentrado reagiu com o grafite do tipo Micrograf onde foi adicionado gradualmente permanganato de potássio em seguida. O sistema permaneceu em agitação por 2 horas a uma temperatura de 35°C. Findado esse tempo, foi adicionada água destilada pela parede do balão de reação com o e adicionou-se lentamente pela parede do balão 25 mL de solução aquosa 3% m/v de peróxido de hidrogênio. O sistema foi agitado com o auxílio do agitador magnético e a próxima etapa consistiu-se em lavar, com auxílio do sistema de centrifugação, o produto obtido com solução aquosa de HCl 10% m/v e água destilada, respectivamente, até que o pH atingido fosse próximo da neutralidade. O material particulado obtido foi secado em um liofilizador.

4.3 Síntese de nanopartículas de titanato de estrôncio (SrTiO₃ - STO)

O método de preparação das nanopartículas de SrTiO₃ (STO) foi baseado na metodologia descrita por MOREIRA e colaboradores e é semelhante ao processo de precipitação para se obter as nanopartículas de TiO₂. Dessa maneira, o precursor de estrôncio utilizado foi o SrCl₂.6H₂O que foi previamente solubilizado na menor quantidade de água possível (SOLUÇÃO 1). Um outro sistema foi previamente montado com banho de gelo com água destilada sob agitação e o precursor de titânio utilizado, TiCl₄, foi adicionado (SOLUÇÃO 2). As quantidades de precursores de Sr e Ti foram calculadas de forma estequiométrica para 1:1 em mol dos componentes. A SOLUÇÃO 1 foi adicionada à SOLUÇÃO 2 e o sistema foi deixado sob agitação por cerca de 5 minutos. Em seguida foi adicionado 17 mL de solução de NaOH 6 mol/L para atingir o pH de 12. O sistema foi deixado sob agitação e reação por 30 minutos.

O sistema obtido foi levado para o reator micro-ondas onde alcançou temperatura de 140°C em uma taxa de 70°C/min e permaneceu sob reação por 10 minutos em uma potência de operação do reator de 800 Watts.

A suspensão obtida foi lavada em centrífuga em velocidade de 3000 rpm por 10 minutos cada lavagem, até atingir o pH próximo ao neutro. A suspensão foi levada para reação em solução aquosa de ácido fórmico 2 mol.L⁻¹ por 30 minutos a fim de se eliminar as fases de carbonato de estrôncio (SrCO₃) possivelmente formadas. Com isso, as suspensões foram lavadas novamente com auxílio do sistema de centrifugação com água destilada para novamente se obter um sistema com pH próximo à neutralidade.

As amostras foram filtradas à vácuo e secas em dessecador por cerca de 2 dias. As nanopartículas obtidas foram pulverizadas para obtenção do material final.

4.4 Preparação de nanocompósitos de TiO₂/GO e TiO₂/GO/STO

As nanopartículas de TiO₂ e STO foram sonicadas por 30 minutos em água deionizada para que o sistema fosse dispersado. As nanoestruturas de GO foram também sonicadas em solução de NH₄OH (pH ~ 9) para que houvesse a desprotonação de grupos funcionais. Os nanocompósitos foram preparados a partir das dispersões precursoras proporcionalmente às massas de GO e STO em relação ao TiO₂. As dispersões contendo os nanocompósitos foram sonicadas por mais 40 minutos, filtradas à vácuo e levadas ao dessecador e posteriormente pulverizadas.

As composições e concentrações dos nanocompósitos sintetizados podem ser observados a seguir (Tabela 2).

Tabela 2: Composições dos nanocompósitos sintetizados

<i>Nanocompósito</i>	<i>Denominação</i>	<i>Concentração de GO (% em massa*)</i>	<i>Concentração STO (% em massa*)</i>
<i>NC 1</i>	TiO ₂ -0,25% GO	0,25	-
<i>NC 2</i>	TiO ₂ -1,00% GO	1,0	-
<i>NC 3</i>	TiO ₂ -2,00% GO	2,0	-
<i>NC 4</i>	TiO ₂ -0,50% GO-0,25% STO	0,50	0,25
<i>NC 5</i>	TiO ₂ -0,50% GO-0,50% STO	0,50	0,50
<i>NC 6</i>	TiO ₂ -0,50% GO-1,00% STO	0,50	1,0
<i>NC 7</i>	TiO ₂ -0,50% GO-2,00% STO	0,50	2,0
<i>NC 8</i>	TiO ₂ -0,50% GO	0,50	-

* Em relação ao TiO₂.

4.5 Teste Fotocatalítico

Foram realizados testes para avaliar a capacidade de fotodegradação da substância rodamina B pelos nanocompósitos na presença de luz UV-C. Para os ensaios, foi adicionado 20 mg de nanocompósito previamente pulverizado a 40 mL de uma solução aquosa do corante de concentração 10⁻⁵mol/L.

O sistema foi mantido na câmara UV-C com a lâmpada apagada, no escuro por 1 hora e 40 min sob agitação e por mais 20 minutos sem agitação. A lâmpada UV então permaneceu ligada durante todo experimento e foram retiradas 5 alíquotas durante o experimento nos tempos de 10, 30, 60, 120 e 180 minutos.

No ensaio, foi utilizada uma lâmpada germicida da marca Moran, de potência 16 W e comprimento de onda (λ) de 257 nm. Findado os testes, as amostras foram centrifugadas durante 5 minutos em velocidade de 3000 rpm para que não houvesse interferência do nanocompósito disperso em solução na leitura da absorbância das amostras.

Em seguida, foram medidas as absorvâncias através do equipamento espectrômetro no espectro UV-Visível (UV-Vis) da marca ThermoScientific modelo Multiskan Spectrum. De posse dos resultados, foi traçada a curva de calibração da rodamina B em função da concentração e com isso, foi possível determinar a concentração inicial da solução e a concentração final da solução de rodamina B após o teste fotocatalítico.

4.6 Caracterizações

As amostras de TiO₂, GO e STO foram levadas para caracterização por difração de raios X (DRX) para avaliação da estrutura cristalográfica destes materiais. O equipamento utilizado foi o difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-7000 X-ray diffractometer, com utilização de tubo de cobre K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV, corrente igual a 30 mA e velocidade de varredura igual a 2°/min, pertencente ao Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os dados obtidos foram avaliados no software Crystallographica Search-Match.

As análises térmicas foram realizadas, no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, em um equipamento DTG-60 Shimadzu em cadinho de alumina, atmosfera de ar sintético (50 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em temperatura máxima de 600 °C.

Já as imagens de microscopia eletrônica foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. Para a microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizado o equipamento FEI TECNAI G2-20, com tensão de aceleração de 200 kV e aumento de 25 a 1.100.000 vezes e detector de energia dispersiva de raios X (EDS). O porta-amostra utilizado foi uma grade de cobre do tipo *holey carbon*.

5 RESULTADOS

5.1 Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂)

As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) foram obtidas a partir da reação hidrotérmica assistida por microondas e posteriormente foram tratadas termicamente a 400 °C, conforme descrito anteriormente.

O difratograma da amostra e está apresentado na Figura 8. Os picos encontrados foram identificados a partir do software *Crystallographica* e identificados com o padrão PDF n°1-562, que é correspondente à fase anatásio. Conforme é possível observar, a amostra obtida é composta por fase anatásio em toda a sua extensão (OLIVEIRA; VIANA; AMARAL, 2020).

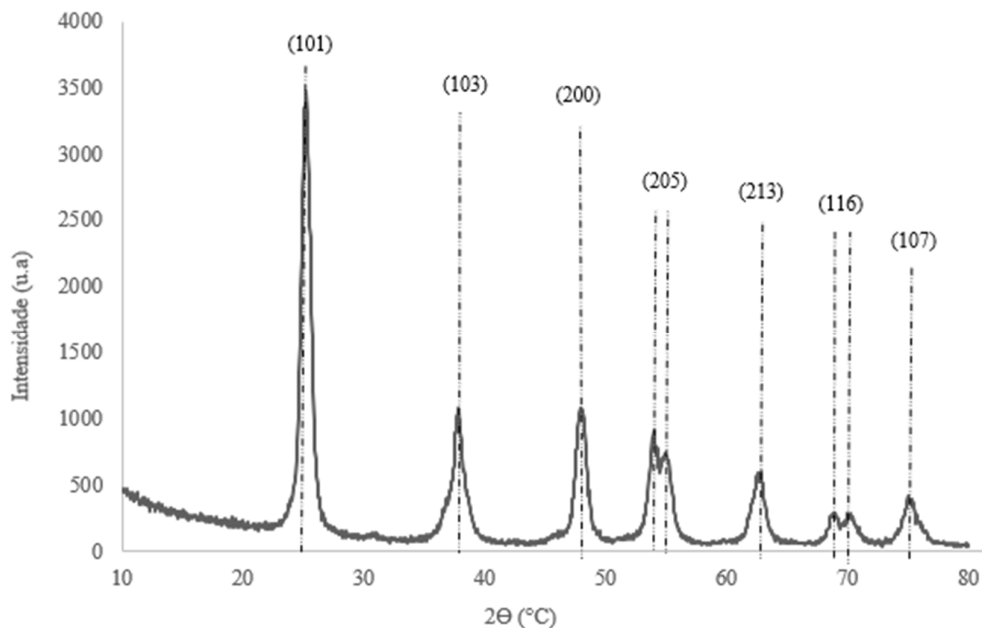


Figura 8: Difratograma da amostra de TiO₂ tratada termicamente a 400°C.

Fonte: Autoria Própria.

Foi determinado o diâmetro do cristalito obtido a partir da equação de Scherrer, conforme visto a seguir, sendo encontrado o valor de 7 nm.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\beta = w_{\text{TiO}_2}^2 - w_{\text{NaCl}}^2 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

D = diâmetro médio do cristalito;

k = constante de proporcionalidade dependente da forma das partículas que para esse sistema foi assumido o valor de 0,9, considerando as nanopartículas como sendo esféricas;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética = 1,54 nm

β = largura na metade da altura do pico de difração;

θ = ângulo de difração = $25^\circ = \text{rad}$

w_{TiO_2} = alargamento do pico devido aos cristais de TiO_2

w_{NaCl} = alargamento devido ao equipamento e ao padrão de NaCl

Através da análise da curva TG (Figura 9) é notório que houve uma perda de massa total de 3,99% quando o material foi submetido a aquecimento até a 600°C . É perceptível que houve pouca perda de massa com uma decrescente constante (CHEMISTRY, 1989), onde, analisando com base nos precursores da síntese, essa perda se deve a água que pode ter sido adsorvida pelo material, resíduos de composto básico devido ao acréscimo de NH_4OH e/ou excesso de grupos hidroxilas presentes.

Uma outra interpretação quanto a esse resultado, pela perda de massa ser baixa, pode-se inferir que a síntese do material apresentou bom rendimento, uma vez eventos térmicos característicos de eventos de decomposição não foram observados.

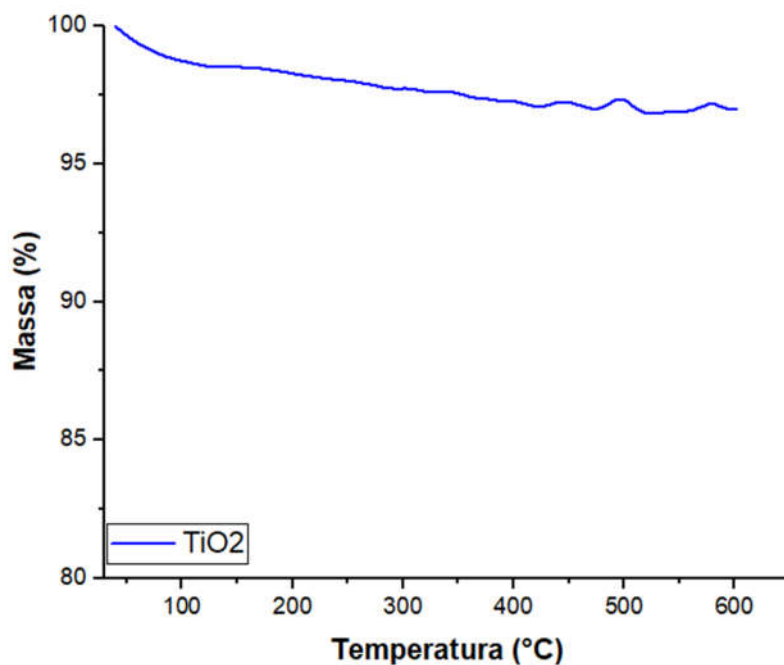


Figura 9: Curva termogravimétrica da amostra de TiO₂.

Fonte: Autoria Própria

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 10) revelam que a amostra é formada por aglomerados de nanopartículas de TiO₂ cristalinas corroborando os resultados obtidos por difração de raios X. O espaçamento encontrado entre esses planos, conforme indicado na Figura 9 foi de aproximadamente 0,35 nm correspondendo ao plano (101) da fase anatásio do TiO₂. É possível observar que as nanopartículas apresentaram bordas arredondadas em sua maioria e na b é perceptível os espaçamentos entre alguns planos. Oliveira e colaboradores (2019), obteve valor semelhante, de 0,35 nm para este mesmo plano cristalográfico (OLIVEIRA; VIANA; AMARAL, 2020).

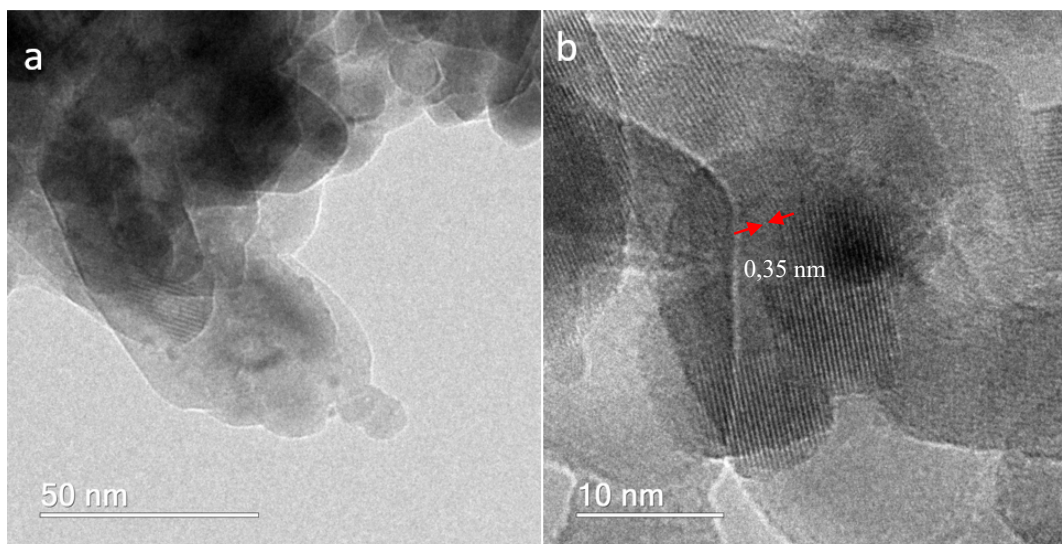


Figura 10: Imagens das nanopartículas de TiO_2 na fase anatásio (a) obtida por TEM (b) obtida por HRTEM

Fonte: Autoria própria.

5.2 Nanopartículas de titanato de estrôncio (SrTiO_3 - STO)

As nanopartículas de titanato de estrôncio (STO) foram obtidas a partir da reação hidrotérmica assistida por micro-ondas, conforme metodologia empregada por Moreira e colaboradores (2012). Essa amostra foi lavada com ácido fórmico para retirada de possíveis fases de carbonato e secadas em dessecador, em temperatura ambiente, conforme descrito anteriormente.

Os difratogramas das amostras de STO foram obtidos e são apresentados na Figura 11. Os picos foram identificados com o auxílio do software *Crystallographica Search Match* e utilizando as fichas cristalográficas PDF n. 40-1500, com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221) para STO e PDF 84-1778 com grupo espacial $Pm\bar{c}n$ (62) para o SrCO_3 .

Os planos cristalinos para o STO foram identificados conforme literatura (MOREIRA et al., 2012). Na Figura 11a é possível observar picos correspondentes ao STO e ao SrCO_3 , visto que o carbonato é formado na reação com o contato com o CO_2 que se encontra dissolvido no sistema durante a adição dos precursores. Para evitar a formação dessa fase secundária, é

apresentado na literatura sínteses realizadas sob atmosfera inerte ou posterior purificação com ácidos orgânicos, como o acético e o fórmico (SHENOY; BANTAWAL; BHAT, 2018).

No difratograma apresentado pela Figura 11b, é possível verificar que a purificação da amostra com solução de ácido fórmico foi eficiente, uma vez que houve o desaparecimento ou uma redução expressiva dos picos correspondentes ao SrCO_3 que na Figura 11a são visualizados nos ângulos $2\theta = 25^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 48^\circ$ e 50° , enquanto após a purificação, somente um pico é observado referente ao $2\theta = 44^\circ$.

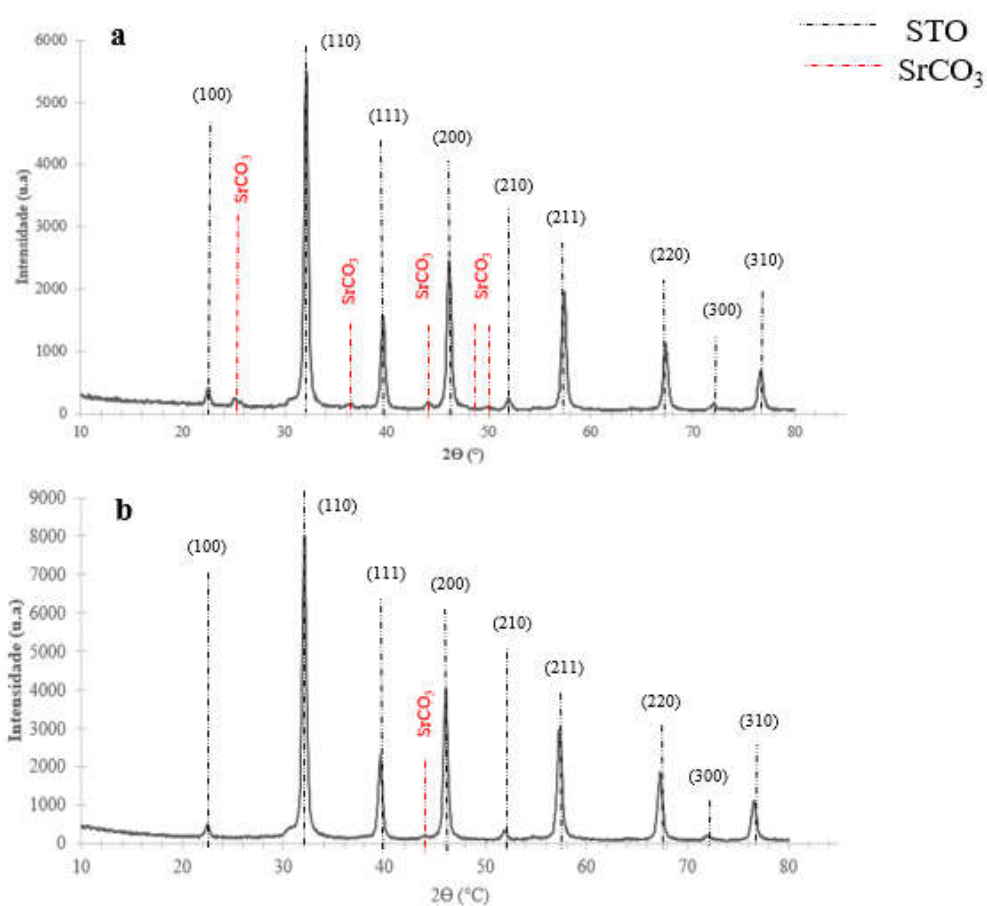


Figura 11: Difratogramas de raios X das amostras de STO em a) STO antes da lavagem da lavagem com solução de ácido fórmico; b) STO após a lavagem com solução de ácido fórmico.

Fonte: Autoria Própria.

Foi determinado o tamanho dos cristalitos obtidos a partir da equação de Scherrer (equações 1 e 2) e o resultado encontrado foi de 13 nm. Em um estudo feito com nanopartículas cúbicas de SrTiO₃, (SHAHABUDDIN et al., 2016b) encontrou partículas com diâmetros semelhantes medindo 17 nm, enquanto (DA SILVA et al., 2011) através do método de síntese por precursores poliméricos obtiveram nanopartículas com 11 nm de diâmetro.

Através da curva de TG percebeu-se uma perda de massa total de 5,4% quando o material foi submetido a aquecimento até a 700°C. Nesta análise, é possível observar que até 550°C houve esse evento de redução de massa descrito e que após essa temperatura, a perda de massa obtida é menos acentuada.

A perda de massa desse material foi observada em um único evento e dessa forma, o STO perde, provavelmente, grupos hidroxila provenientes de resíduos de KOH acrescentados durante a síntese, possíveis grupos carbonatos também residuais, grupos orgânicos provenientes do ácido fórmico adicionado para a remoção das fases carbonato e possível umidade adsorvida na superfície do material, totalizando a perda de massa de 5,4%. (SILVA, 2013) em seu trabalho de caracterização de nanopartículas de STO também sintetizadas por método hidrotérmico assistido por micro-ondas, obteve uma perda de massa total de 6,5 %. Já (BAKHSHI et al., 2020) sintetizaram NPS de STO e encontraram resultados similares para as nanopartículas obtidas pelo método de síntese sol-gel, onde há uma perda de massa maior, cerca de 35,5 % por conta da decomposição dos solventes utilizados na formação do xerogel. Posterior à essa perda de massa, em cerca de 620°C, há a perda de massa de 4,5 % que os autores atribuem a cristalização das nanopartículas de STO.

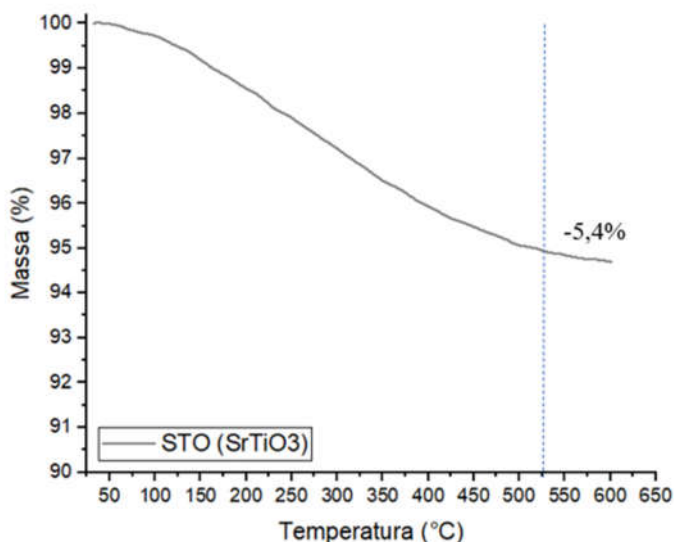


Figura 12: Curva termogravimétrica da amostra de STO sob atmosfera inerte.

Fonte: Autoria Própria.

As imagens obtidas mostram a organização das nanopartículas (Figura 13a e Figura 13b) e o espaçamento obtido entre os planos evidenciados (Figura 13c e Figura 13d).

A análise visual permite perceber que as nanopartículas se apresentam em um formato quase cúbico, apesar de suas bordas arredondadas. Essa impressão é obtida pela sobreposição dos cristais.

O padrão de difração de elétrons apresentado na Figura 13a comprova a natureza cristalina do material, onde é perceptível a distância dos anéis em relação ao *spot* central, mostrando um pequeno distanciamento interplanar que é evidenciado na Figura 13d, onde o distanciamento interplanar encontrado foi de 0,28 nm. (MOREIRA et al., 2012) encontrou um resultado semelhante para as nanopartículas sintetizadas por ele e seus colaboradores, onde o distanciamento interplanar encontrado foi de 0,28 nm. Outro dado que corrobora evidenciando a morfologia desta nanopartícula, é o fato desse plano evidenciado corresponder ao plano (110) da perovskita com estrutura cúbica, conforme encontrado no difratograma e apresentado na Figura 13b.

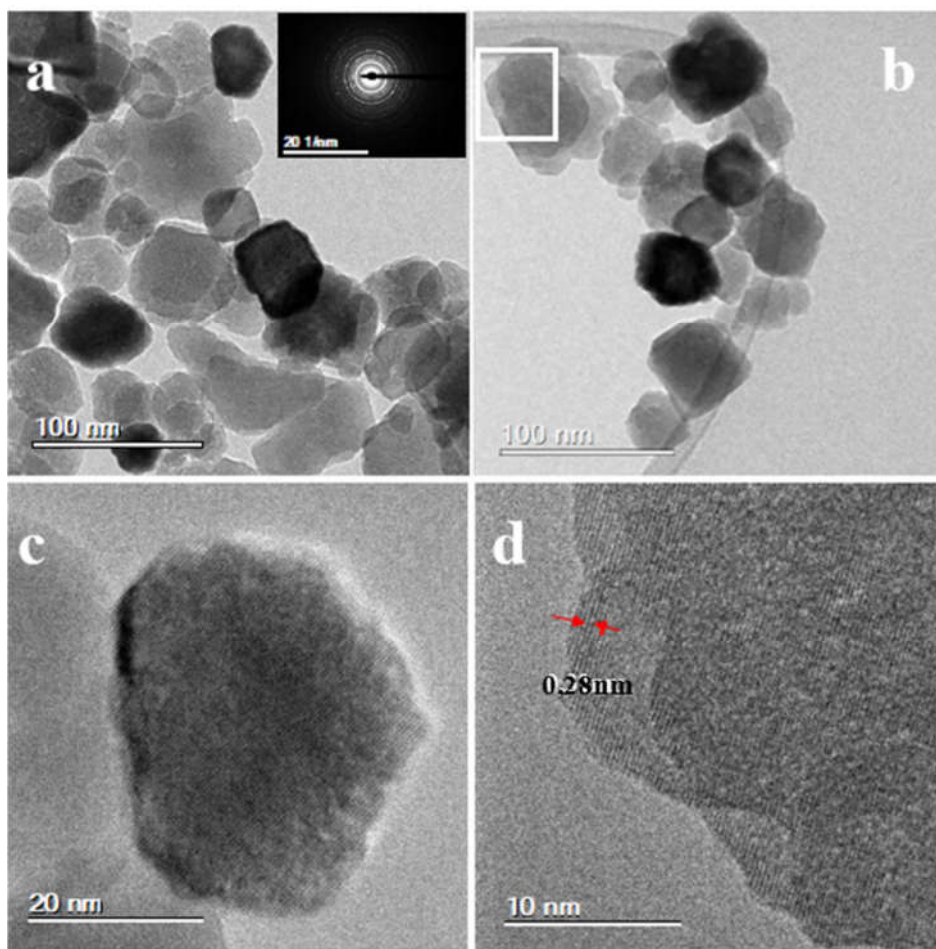


Figura 13: Imagens das nanopartículas de SrTiO_3 , juntamente com a difração de elétrons (a) e (b), detalhe de uma nanopartícula de SrTiO_3 por HRTEM (c) e distanciamento interplanar evidenciado (d).

Fonte: Autoria própria.

5.3 Nanoestruturas de Óxido de Grafeno (GO)

O óxido de grafeno (GO) foi obtido a partir da esfoliação oxidativa do grafite utilizando o método de Hummers modificado e posterior liofilização. O GO foi caracterizado obtendo-se o difratograma que é mostrado na Figura 14. O difratograma apresentou um pico característico no ângulo de difração (2θ) próximo a 10° que pode ser atribuído ao plano cristalográfico (001) (CALVO-RAMOS et al., 2019) e corresponde ao espaçamento interplanar de 0,82 nm entre as folhas de GO. Segundo a literatura, a intensidade deste pico depende da quantidade de água dentro do espaçamento interplanar de GO (SHAHABUDDIN et al., 2016a). Se comparado ao

grafite antes da síntese, é possível comprovar esse efeito de distanciamento interplanar causado pelo deslocamento do pico de maior intensidade que variou de 26° para 10° .

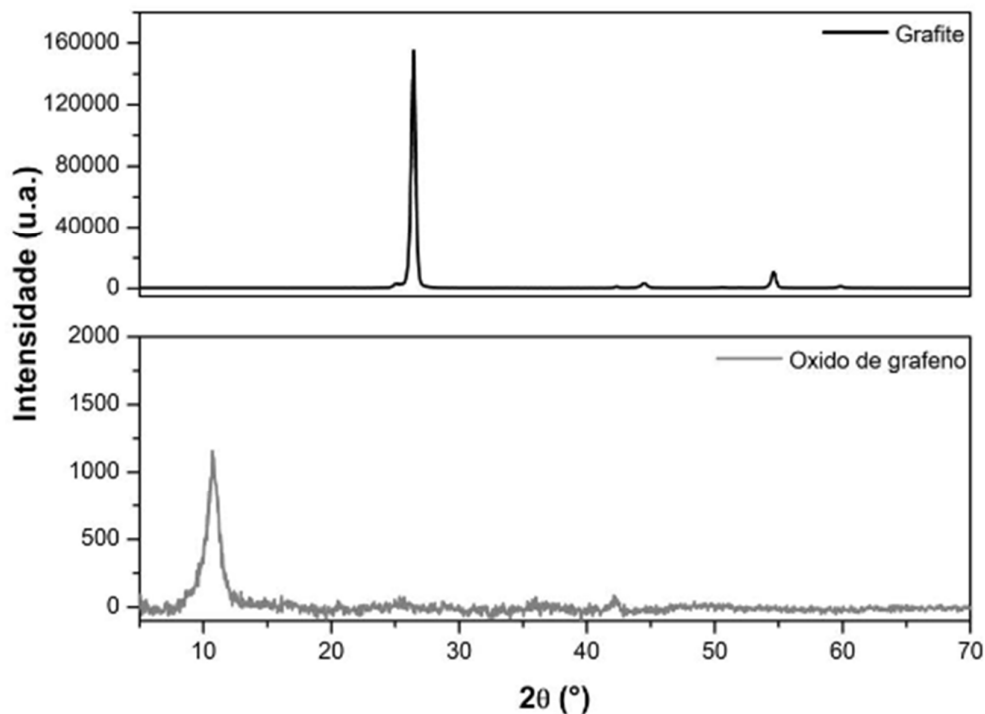


Figura 14: Difratoogramas de raios X para o grafite e GO obtido.

Fonte: Autoria Própria.

Outra caracterização realizada foi a espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Figura 15). Foi obtida uma banda em 3260 cm^{-1} atribuída aos grupos hidroxilas de vibração de alongamento (OH). Em 1729 cm^{-1} a banda pode ser atribuída a ligação dupla entre carbono e oxigênio (C=O) em vibração de alongamento. A banda observada em 1618 cm^{-1} é referente a ligação dupla entre carbonos hibridização sp^2 e também a ligações H-O-H em modos de flexão. Em 1380 cm^{-1} a banda pode ser atribuída a ligação entre carbono e hidroxila (C-OH) em vibração de alongamento. A banda na frequência de 1086 cm^{-1} é atribuída a vibração grupos epóxi. Em 967 cm^{-1} a banda observada se refere a vibração de grupos hidroxilas fora do plano (SHAHABUDDIN et al., 2016a; VIANA et al., 2015).

Para o grafite, a banda na frequência de 2356 cm^{-1} , assim como a banda em 2348 cm^{-1} se referem ao gás carbônico (CO_2) advindo da atmosfera (VIANA et al., 2015).

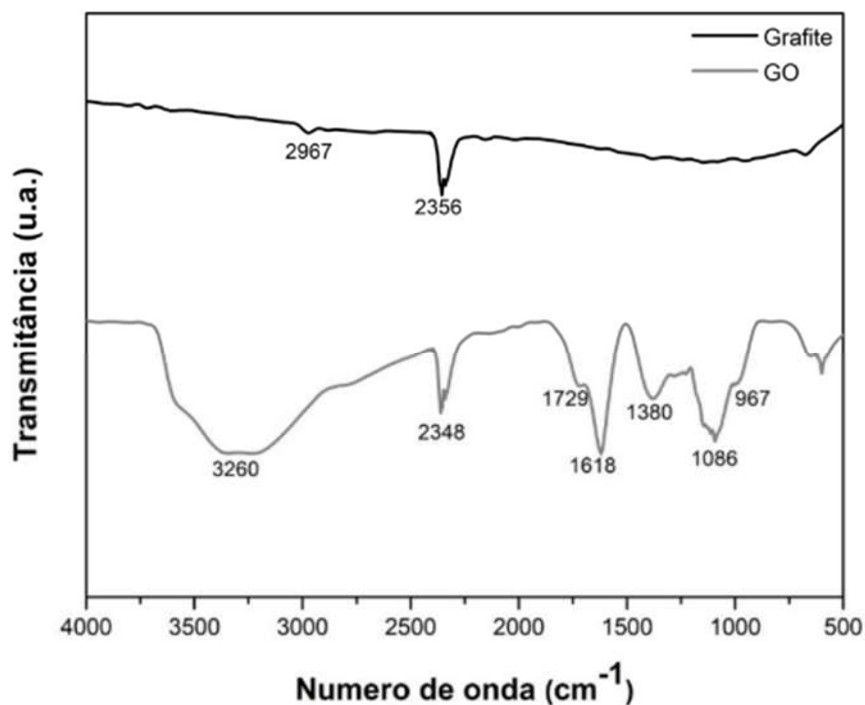


Figura 15: Espectro de FTIR para o grafite e GO obtido.

Fonte: Autoria Própria.

Para o GO e grafite também foram obtidas as curvas termogravimétricas, conforme Figura 16 é perceptível que houve pouca perda de massa até próximo de 350°C sob atmosfera inerte para a amostra de grafite. Enquanto isso, o óxido de grafeno perdeu cerca de 55,5% de massa até esta temperatura, sendo esta perda relacionada aos grupos hidroxilas e outros grupos oxigenados na estrutura de GO. Em seu trabalho, Zhang e colaboradores (2015) encontraram perda de massa para este material de cerca de 40% em uma faixa de temperatura entre 180°C até 300°C e atribuíram esta perda também a grupos oxigenados presentes na estrutura do GO (ZHANG et al., 2015).

Quando do desenvolvimento do trabalho, o equipamento de análise só permitiu a aplicação máxima de temperatura de 600°C, não sendo possível avaliar perdas de massa em temperaturas superiores a esse valor.

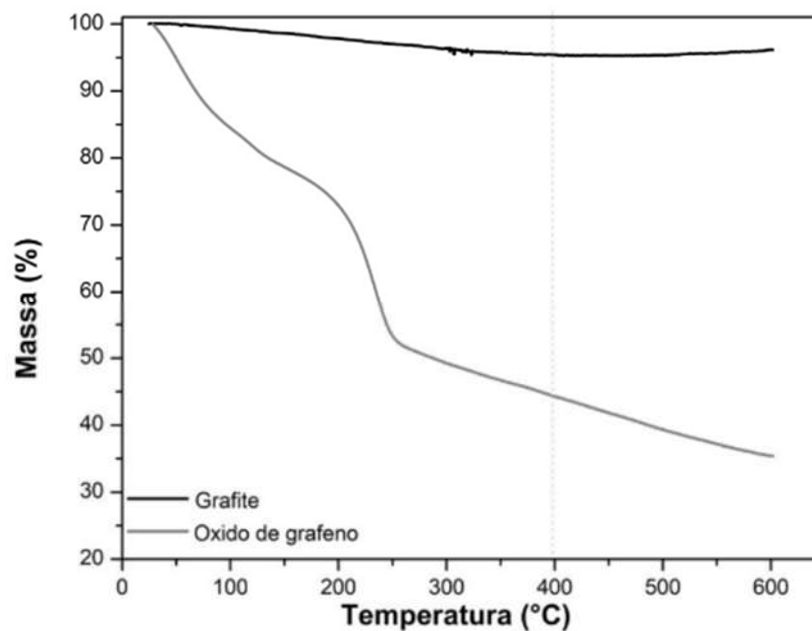


Figura 16: Curvas termogravimétricas obtidas para o grafite e GO.

Fonte: Autoria própria.

5.4 Nanocompósitos de TiO₂-GO-STO

Os nanocompósitos de TiO₂-GO-STO foram analisados basicamente pelas imagens de microscopia de transmissão obtidas. Até o momento do estudo do estado da arte realizado, não foi encontrado estudo que envolvesse a combinação de TiO₂, GO e STO em um mesmo sistema. Porém, foram obtidas imagens que possibilitam analisar tal sistema em duas composições.

O primeiro deles é o NC5, de composição TiO₂-0,50% GO-0,50% STO. A Figura 17 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para esse nanocompósito.

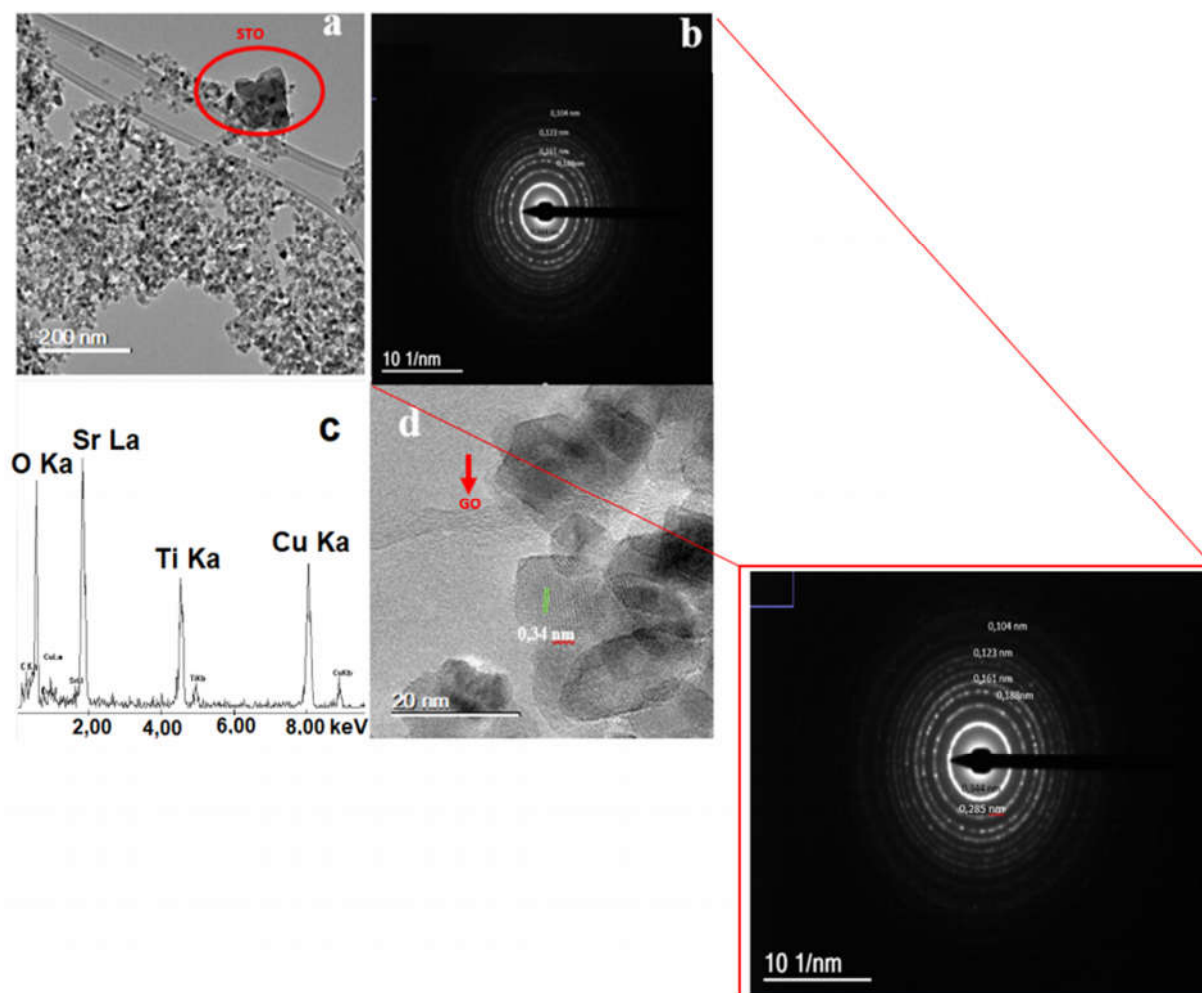


Figura 17: (a) Imagem TEM; (b) difração de elétrons; (c) EDS e (d) HRTEM evidenciando a presença de GO com poucas folhas e distanciamento interplanar para o TiO_2 para o nanocompósito NC5.

Fonte: Autoria própria.

A análise dessas imagens permite inferir que a grande maioria das nanopartículas presentes são de fato formadas por TiO_2 . Na Figura 17(a), é perceptível uma aglomeração de nanopartículas de STO evidenciadas no círculo vermelho e confirmadas pelo espectro de EDS mostrado na Figura 17(c). As imagens confirmam as nanopartículas seguem a mesma tendência dos tamanhos de cristalito obtidos por DRX, que se mostraram ser quase o dobro para o STO em relação ao TiO_2 . Também foi obtido na literatura características similares para um sistema contendo Ag-STO/ TiO_2 (LIU; MA, 2019).

A difração de elétrons para esse sistema (*Figura 17b*), é semelhante à obtida para as nanopartículas de TiO_2 , uma vez que o nanocompósito é majoritariamente composto por TiO_2 , evidenciando a natureza policristalina do nanocompósito. É possível analisar, através dos cálculos de distância dos anéis de difração em relação ao spot central e comparando com as fichas cristalográficas dos materiais que a presença de TiO_2 é evidenciada pelo distanciamento interplanar de 0,344 nm referente ao plano (100), assim como visto em *Figura 17(d)*, destacado em verde. Foi indexado também o plano (110) do STO cuja distância interplanar é de 0,285 nm, relacionado diretamente com o difratograma e imagem HRTEM obtidos para essa amostra (*Figura 11* e *Figura 13*) confirmando assim a presença dos dois nanomateriais.

A *Figura 17(d)* mostra o GO com poucas camadas, em estrutura semelhante a folhas que trazem a evidência da presença dessa nanoestrutura no sistema. (SHAHABUDDIN et al., 2016a) também obtiveram GO com aspectos de poucas folhas num sistema contendo STO. Assim como na imagem d, que além da presença de GO, também foi evidenciado os planos cristalinos de TiO_2 , com distanciamento interplanar (100) de 0,34 nm.

5.5 Estudo Fotocatalítico

O estudo fotocatalítico foi realizado de acordo com o descrito no tópico de metodologia. A curva de calibração para o corante utilizado no estudo, rodamina B, foi construída para a determinação da concentração através das absorbâncias obtidas no comprimento de onda de 554 nm. A *Figura 18* mostra a curva obtida para o estudo.

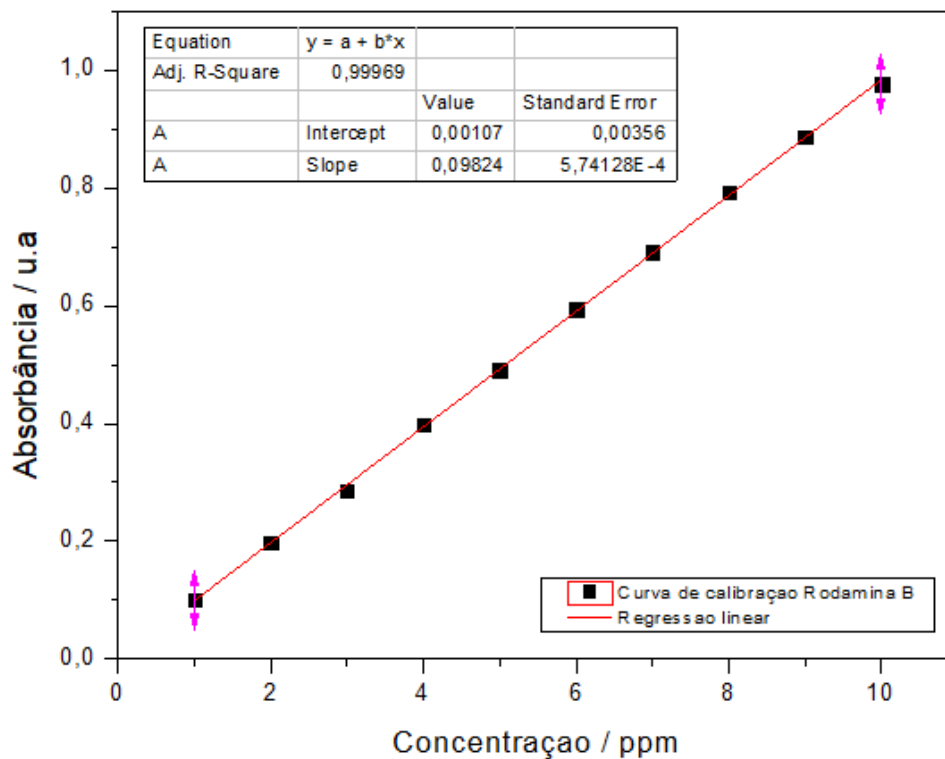


Figura 18: Curva de calibração para a Rodamina B

Fonte: Autoria própria.

De posse da regressão linear, os resultados obtidos para as alíquotas do estudo fotocatalítico foram dispostos em gráficos para facilitar a visualização e interpretação dos dados. Com isso, a Figura 19 apresenta a curva da concentração pelo tempo de exposição na lâmpada de luz ultravioleta (UV) ($\lambda=254$ nm) para os nanocompósitos NC 5 e NC 8.

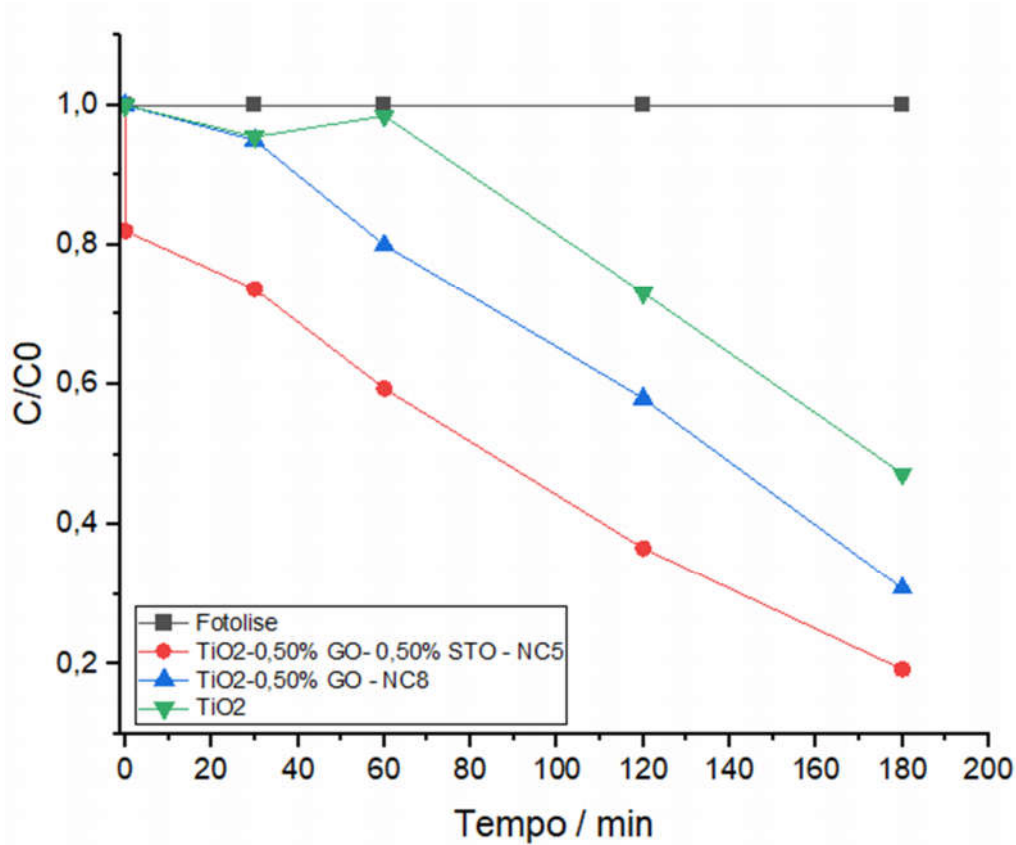


Figura 19: Curva de Degradação da Rodamina B pelas amostras TiO₂; NC5 e NC8

Fonte: Autoria própria.

É possível verificar que a amostra NC5 possui maior fotoatividade quando comparada à amostra o NC8 que contém TiO₂ com 0,5 % de GO em massa, uma vez que a amostra NC5 apresentou 81% de degradação da rodamina B sob radiação UV-C, enquanto a amostra NC8 apresentou degradação, sob as mesmas condições de reação, de 69%. Se comparados os NC5 e NC8 com a performance do TiO₂, que apresentou degradação de 53%, é perceptível o ganho de propriedades fotocatalíticas com a adição de GO e STO. Estes resultados ainda corroboram para afirmar que a adição de STO otimiza as propriedades fotocatalíticas do nanocompósito composto por TiO₂ e GO.

Sheshmani e colaboradores (2019) estudaram o efeito do acréscimo de GO em TiO₂ e observaram que houve um incremento de aproximadamente 10% na capacidade de degradação do nanocompósito quando comparado somente com o fotocatalisador TiO₂ (SHESHMANI; NAYEBI, 2019). No caso do estudo realizado, além do efeito do acréscimo de GO, tem-se

também o efeito da perovskita SrTiO_3 nanoparticulada, que é conhecida pelo seu potencial de fotodegração em sistemas sob irradiação de luz UV e também de luz visível como mostrado no estudo de Wang e colaboradores, onde o potencial de degradação do STO nanoparticulado sintetizado foi de 8,5% em apenas 30 minutos para o corante vermelho do congo, que é um corante diazo secundário, não biodegradável e bastante estável (WANG et al., 2020).

Realizando uma comparação, o NC 5 obteve degradação de aproximadamente 26% em 30 minutos de exposição à radiação UV. Ainda sobre o estudo de WANG et. al (2020), segundo os autores, o mecanismo de fotodegradação do STO se deve as vacâncias de oxigênio (defeitos) existentes na estrutura do composto e as impurezas que podem estar contidas neste material.

Em outro estudo, BANTAWAL et al., (2019) estudaram nanocompósitos de STO com grafeno poroso e as propriedades elétricas e fotocatalíticas foram avaliadas. Estes autores mostraram que a ligação entre Sr-C formadas nos nanocompósitos são coadjuvantes efetivos para a alta performance fotocatalítica do nanocompósito. O estudo teórico realizado por esses autores combinado com os estudos práticos provou que essa ligação é responsável pela alta transferência de carga do sistema, e conseqüentemente pelo favorecimento do transporte de elétrons das bandas de valência para as bandas de condução. Nesse sistema, o óxido de grafeno foi acrescentado em porcentagens em massa que variaram de 2,5% a 10% em relação ao STO, onde o melhor sistema, 7,5% em massa, obteve um percentual de 92% de degradação do corante azul de metileno em luz visível.

ZHENG; ZHANG; MAO (2013) mostraram a combinação agora do STO com o TiO_2 mostra a efetividade de migração eletrônica desse sistema, porém na resposta fotovoltaica que auxilia no entendimento de como o sistema é capaz de fotodegradar substâncias. A combinação desses dois compostos diminui a recombinação de elétrons e aumenta a disponibilidade destes na banda de condução para as reações de degradação. A Figura 20 abaixo mostra como esse efeito é obtido.

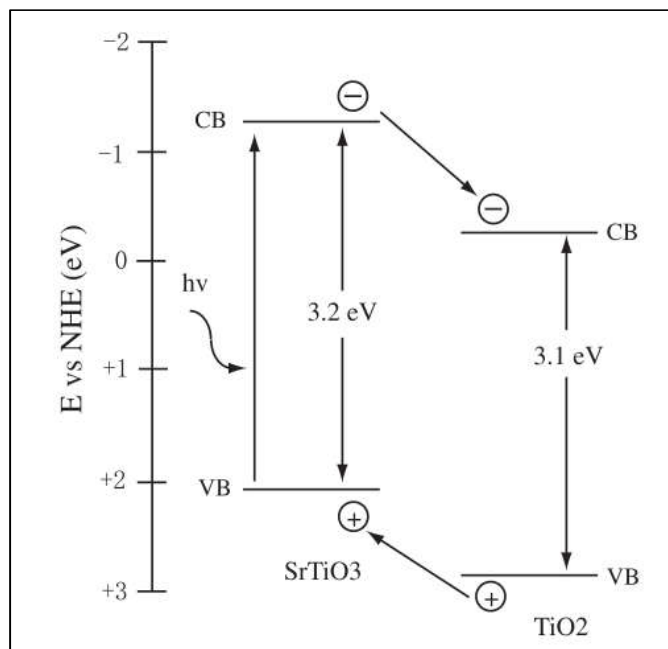


Figura 20: Diagrama de níveis de energia dos compostos STO e TiO₂ com seus valores de banda de energia proibida

Fonte: Adaptado de ZHENG, ZHANG, MAO, 2013.

Os efeitos mostrados pelos estudos mencionados anteriormente mostram que a combinação dos compostos STO, TiO₂ e GO é promissora. Apesar de até a data de análise do estado da arte não ter se encontrado um estudo que faz a menção da combinação dos três compostos, a literatura mostra que ambos os compostos são efetivos no que diz respeito a capacidade fotocatalítica, individualmente.

A melhora na capacidade de degradação quando se tem o STO no sistema vista na Figura 19 pode ser explicada pelos efeitos mencionados nos estudos supracitados. Esses efeitos podem ser traduzidos pelos defeitos e impurezas contidos na estrutura do STO que por ser uma perovskita apresenta naturalmente essas características, que favorecem o transporte de elétrons na estrutura (WANG et al., 2020); aliado ao fato da proximidade dos valores de energia de *band-gap* do STO e TiO₂, 3,2 eV e 3,1 eV, respectivamente, (ZHENG; ZHANG; MAO, 2013), que diminuem a recombinação de elétrons da banda de condução para a banda de valência, otimizando o processo de fotocatalise. Outro fator é o efetivo transporte de cargas que a ligação entre Sr (STO) e C (GO) podem gerar, se formadas, segundo mostrado por BANTAWAL et al., (2019).

A fim de aprofundar mais o estudo da combinação de semicondutores e óxido de grafeno, a comparação entre as composições de STO que variaram de 0,25%; 0,50%, 1,00% e 2,00% em massa com relação ao TiO_2 e composição fixa de GO em 0,5% em massa, também em relação ao TiO_2 foram realizadas e são mostradas na Figura 21.

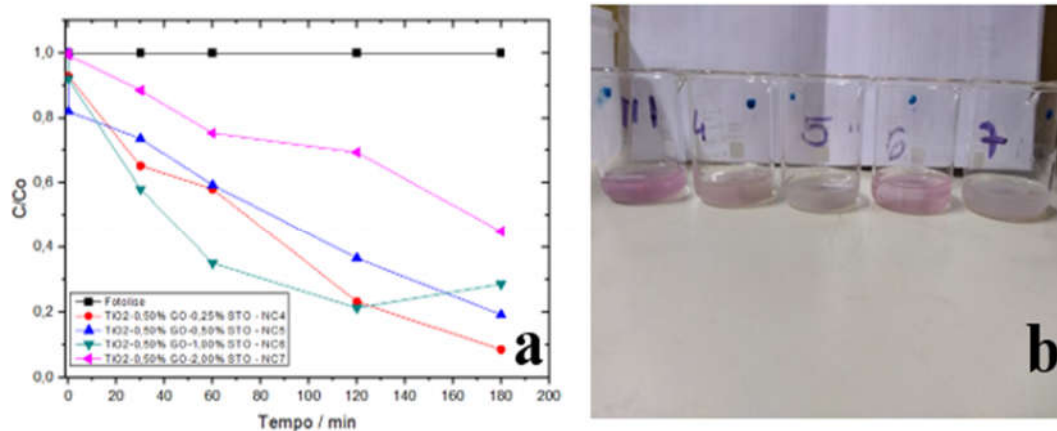


Figura 21: Degradação da Rodamina B pelos NC 4, NC 5, NC 6 e NC 7 (a). Imagens das soluções de rodamina B após 180 min de reação dos nanocompósitos NC3, NC4, NC5, NC6 e NC7, respectivamente (b).

Para os sistemas apresentados acima, é perceptível que o sistema que apresentou maior eficiência na degradação do corante foi o que continha 0,25% de STO em massa (NC 4). A ordem de degradação é seguida por NC 4 > NC 5 > NC 6 > NC 7. O NC 6 que continha 1,00% em massa de STO, mostrou um maior potencial de degradação inicialmente, mas seguido o tempo de exposição de 120 min, a absorvância maior que em relação ao sistema exposto a 120 min se deve provavelmente a existência de material particulado de fotocatalisador ainda presente no sistema, que não foi totalmente decantada. Figura 21b mostra a coloração dos nanocompósitos após o tempo final de 180 minutos de exposição, onde o NC 6 realmente apresenta coloração rosa mais intensa que o NC 4 que apresentou melhor resultado para degradação.

Os dados obtidos mostram que a menor concentração de STO é mais eficiente na degradação do corante Rodamina B utilizado. A maior concentração de STO (NC 7) se mostrou a menos eficiente do sistema, inclusive comparado ao NC 8 que não contém STO. O efeito de

acréscimo do STO até 1,00% mostrou otimização no processo de fotocatalise do corante, mostrando que a adição de STO é promissora, principalmente para a concentração de 0,25% de GO em massa, que demonstrou eficiência de 91% de degradação. Esse valor é 22% maior que o encontrado para o sistema sem STO.

Para concentrações acima de 1,00% em massa, é perceptível que há uma redução nessa capacidade de degradação que pode ser explicada provavelmente pelo fato de as partículas de STO serem maiores que as demais e, como visto nas imagens de TEM, há certa aglomeração ao entorno das mesmas de TiO_2 em alguns locais que pode fazer com que o potencial de degradação do sistema vá diminuindo com o acréscimo de STO. Além disso, o excesso de STO pode obstruir os poros existentes na estrutura diminuindo a área de contato entre os demais compostos com a substância do corante, diminuindo assim a fotoatividade frente ao corante. O mesmo efeito é observado quando se compara o sistema TiO_2/GO , onde a melhor curva de degradação não é para a maior adição em massa de GO e sim para o sistema com 1,00% em massa de GO (Figura 23). (PU et al., 2013) obteve um resultado semelhante com uma concentração intermediária de GO em relação ao TiO_2 , onde o autor atribui a piora do desempenho de fotocatalise do nanocompósito ao fato do GO absorver parte da radiação que está sendo fornecida ao meio.

Esse efeito é destacado por (HE et al., 2016), que mostraram que na degradação do corante alaranjado de metila, a proporção ideal dentre as analisadas, 0,25% a 2,0% em massa de GO em relação ao TiO_2 , foi a de 1,5 %, e não a maior, que era a de 2,0% em massa. O autor explica que o aumento da porcentagem de GO em relação ao TiO_2 inicialmente é benéfico pelo fato das nanopartículas de TiO_2 serem ancoradas nas folhas de GO, o que aumenta a capacidade adsorptiva e, conseqüentemente, a atividade fotocatalítica do nanocompósito. Porém, com um aumento da composição de GO no sistema, a probabilidade deste absorver e espalhar a luz é alta, o que faria com que a atividade catalítica diminuísse. Isso pode ter também acontecido no sistema estudado e ser o motivo do NC2, que tem composição de 1,0% de GO em relação ao TiO_2 , apresentar maior atividade fotocatalítica e conseqüentemente, maior degradação do corante utilizado quando comparado ao NC3 que possui a composição em massa de GO em 2,0%.

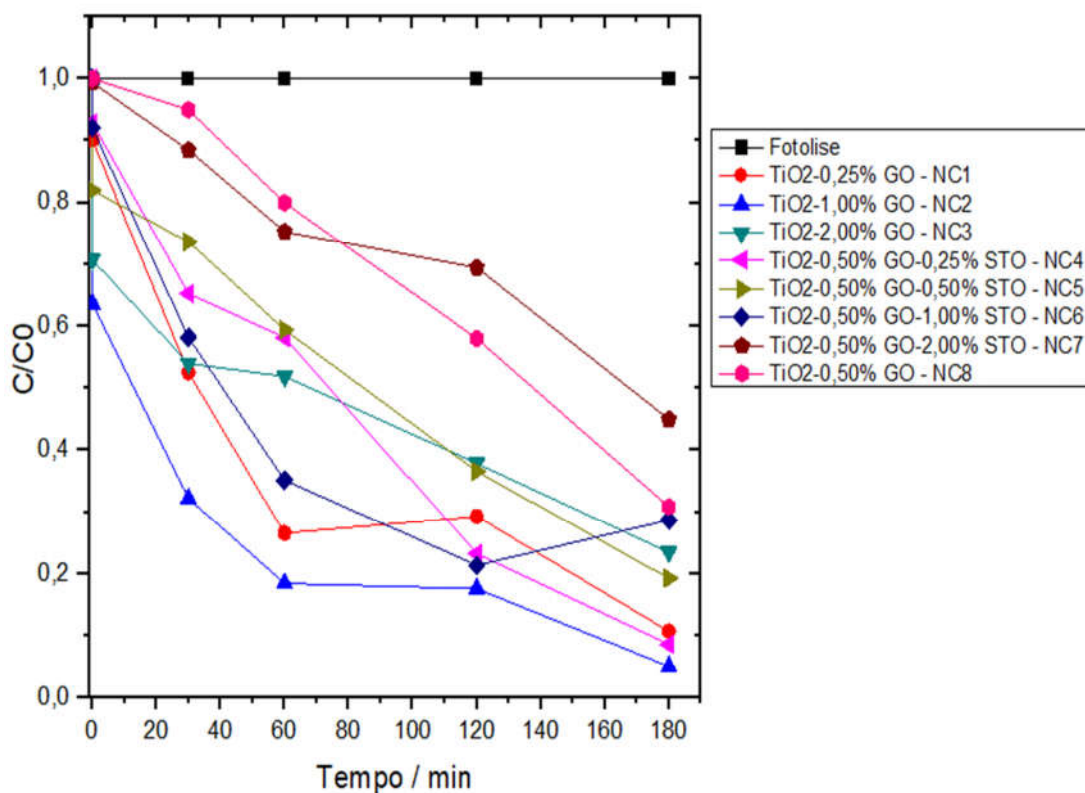


Figura 22: Curva de fotodegradação da rodamina B pelos nanocompósitos de NC 1 a NC 8.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 23 e a Tabela 3 mostram a comparação de todos os sistemas utilizados neste estudo. No caso do estudo, o NC 2 que continha somente GO em 1,00% em massa em relação ao TiO_2 foi o que apresentou maior potencial de fotodegradação; em torno de 95% do corante foi degradado. Em próximos estudos sugere-se adicionar o STO nas mesmas proporções estudadas para analisar o efeito dessa adição e perceber se há aumento dessa capacidade de degradação.

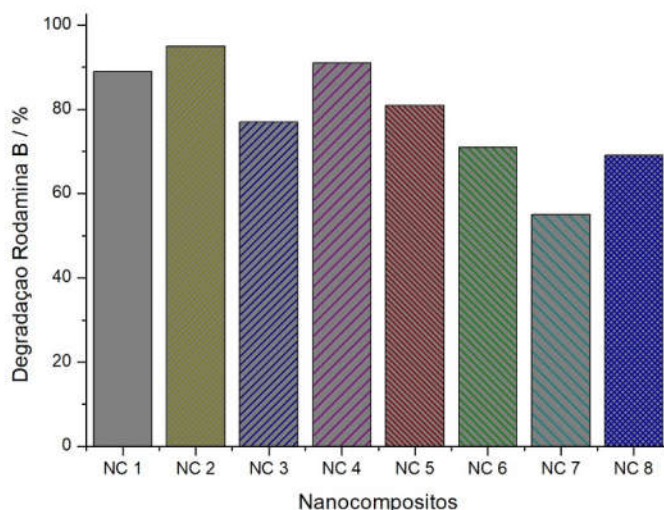


Figura 23: Degradação da Rodamina B pelos NC 1 a NC 8.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3: Valores de degradação para cada NC.

<i>Nanocompósito</i>	<i>Composição</i>	<i>Degradação (%)</i>
<i>NC 1</i>	TiO ₂ -0,25% GO	89
<i>NC 2</i>	TiO ₂ -1,00% GO	95
<i>NC 3</i>	TiO ₂ -2,00% GO	77
<i>NC 4</i>	TiO ₂ -0,50% GO-0,25% STO	91
<i>NC 5</i>	TiO ₂ -0,50% GO-0,50% STO	81
<i>NC 6</i>	TiO ₂ -0,50% GO-1,00% STO	71
<i>NC 7</i>	TiO ₂ -0,50% GO-2,00% STO	55
<i>NC 8</i>	TiO ₂ -0,50% GO	69

Fonte: Autoria própria.

Para os sistemas que foram estudados, a ordem decrescente de fotodegradação é NC 2 > NC 4 > NC 1 > NC 5 > NC 3 > NC 6 > NC 8 > NC 7. Para os sistemas TiO₂/GO/STO o melhor

resultado foi para o NC 4 que contém 0,25% em massa de STO e para os sistemas TiO₂/GO o melhor resultado de degradação foi para o NC 2 que continha 1,00% em massa de GO.

6 CONCLUSÃO

A obtenção de nanopartículas de TiO_2 e de STO a partir da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas se mostrou eficaz, assim como a obtenção de GO a partir da metodologia de Hummers modificada. Os materiais nanoestruturados foram obtidos com êxito e confirmados a partir das caracterizações demonstradas ao longo do desenvolvimento do trabalho. Foram obtidas nanopartículas de TiO_2 na fase cristalina anatásio com cerca de 7 nm de diâmetro e de STO foram obtidas nanopartículas de diâmetros próximos a 13 nm.

As nanopartículas de TiO_2 já são conhecidas pela sua boa atividade fotocatalítica e o trabalho mostrou que o acréscimo de 1,00% em massa de GO foi a melhor formulação, dentre os sistemas estudados, para a degradação da rodamina B, chegando a 95% de degradação desta substância em 180 minutos de reação sob radiação UV-C.

Já quando estudado o sistema trifásico, o NC4 (TiO_2 -0,50% GO-0,25% STO) foi a combinação com maior fotoatividade apresentando uma fotodegradação de 91% de rodamina B em 180 minutos de reação sob radiação UV-C. O NC4 se comparado com o NC8, que continha TiO_2 -0,50% GO mostrou otimização de 22% de degradação de rodamina B nas mesmas condições de reação, mostrando a relevância do acréscimo de STO ao sistema.

Os efeitos relacionados à formação de heterojunções entre os nanomateriais se mostrou interessante, uma vez que não necessariamente uma maior porcentagem de nanoestruturas de GO ou de nanopartículas de STO acrescidas ao sistema aumentou a capacidade fotocatalítica do nanocompósito. O trabalho então, demonstra a relevância de se estudar os sistemas de combinação de materiais que possuem a capacidade de fotodegradar substâncias e se encontrar uma combinação que se mostre mais eficiente neste sentido.

Como perspectivas futuras podem ser destacadas a necessidade de desenvolver e explorar composições de nanocompósitos intermediárias às estudadas e até mesmo, utilizar como matriz o STO que apresentou potencial fotocatalítico durante o desenvolvimento dos estudos. Além disso, a avaliação de variação da adição de STO ao NC2 também é uma opção de estudo para se obter melhorias nas propriedades fotocatalíticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, K. et al. Preparation of SrTiO₃ perovskite decorated rGO and electrochemical detection of nitroaromatics. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 435–446, 2016.

ALHARBI, A. et al. Synthesis and Analysis of Electrospun SrTiO₃ Nanofibers with NiO Nanoparticles Shells as Photocatalysts for Water Splitting. **Macromolecular Symposia**, v. 365, n. 1, p. 246–257, 2016.

BAKHSHI, H. et al. Sol-gel synthesis, spark plasma sintering, structural characterization, and thermal conductivity measurement of heavily Nb-doped SrTiO₃/TiO₂ nanocomposites. **Ceramics International**, v. 46, n. 3, p. 3224–3235, 2020.

BANTAWAL, H. et al. Porous Graphene Wrapped SrTiO₃ Nanocomposite: Sr-C Bond as an Effective Coadjutant for High Performance Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 10, p. 6629–6636, 2019.

BANTAWAL, H.; SHENOY, U. S.; BHAT, D. K. Vanadium-Doped SrTiO₃ Nanocubes: Insight into role of vanadium in improving the photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 513, p. 145858, 2020.

BHANVASE, B. A.; SHENDE, T. P.; SONAWANE, S. H. A review on graphene–TiO₂ and doped graphene–TiO₂ nanocomposite photocatalyst for water and wastewater treatment. **Environmental Technology Reviews**, v. 6, n. 1, p. 1–14, 2017.

BHUSHAN, B. Frontiers in nanotribology: Magnetic storage, bio/nanotechnology, cosmetics, and bioinspiration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 577, p. 127–162, 2020.

CALVO-RAMOS, D. K. et al. Changing width bandgap of TiO₂ nanoparticles incorporating GO. **MRS Advances**, v. 4, n. 61–62, p. 3423–3431, 2019.

CHEMISTRY, M. THE Fe⁰ :: -. v. 21, 1989.

CHEN, G. et al. Advanced Fuel Cell Based on Perovskite La-SrTiO₃ Semiconductor as the Electrolyte with Superoxide-Ion Conduction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 39, p. 33179–33186, 2018.

CHRISTENSEN, D. V. et al. Stimulating Oxide Heterostructures: A Review on Controlling SrTiO₃-Based Heterointerfaces with External Stimuli. **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 21, p. 1–40, 2019.

- DA SILVA, L. F. et al. An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1–2, p. 168–173, 2011.
- DHAKATE, S. R. et al. An approach to produce single and double layer graphene from re-
exfoliation of expanded graphite. **Carbon**, v. 49, n. 6, p. 1946–1954, 2011.
- DI LIBERTO, G. et al. Nature of SrTiO₃/TiO₂ (anatase) heterostructure from hybrid density
functional theory calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 18, p. 184704,
2020.
- DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n.
1, p. 228–240, 2010.
- DW. **DW Made for Minds**. Disponível em: <<https://www.dw.com/pt-br/mudanças-climáticas-têm-impactos-irreversíveis-alerta-ipcc/a-58804980>>. Acesso em: 28 ago. 2021.
- ESKANDARI, N. et al. Preparation of a new magnetic and photo-catalyst CoFe₂O₄–SrTiO₃
perovskite nanocomposite for photo-degradation of toxic dyes under short time visible
irradiation. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, n. August, p. 107343, 2019.
- FALK, G. S. et al. Microwave-assisted synthesis of TiO₂ nanoparticles: photocatalytic activity
of powders and thin films. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 20, n. 2, 2018.
- GAO, W. et al. A review of flexible perovskite oxide ferroelectric films and their application.
Journal of Materiomics, v. 6, n. 1, p. 1–16, 2020.
- GOVINDASAMY, M. et al. Facile sonochemical synthesis of perovskite-type SrTiO₃
nanocubes with reduced graphene oxide nanocatalyst for an enhanced electrochemical
detection of α -amino acid (tryptophan). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 56, n. March, p. 193–
199, 2019.
- GUO, Y. et al. Improving photocatalytic activity in NO removal by adding metallic bismuth to
SrTiO₃ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 46, n. 9, p. 14257–14261, 2020.
- HAN, J. et al. Synthesis of CdSe/SrTiO₃ nanocomposites with enhanced photocatalytic
hydrogen production activity. **Applied Surface Science**, v. 467–468, p. 1033–1039, 2019.
- HE, G. L. et al. One-pot hydrothermal synthesis of SrTiO₃-reduced graphene oxide composites
with enhanced photocatalytic activity for hydrogen production. **Journal of Molecular
Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 70–76, 2016.

HOSOGI, S. et al. Plasma membrane anchored nanosensor for quantifying endogenous production of H₂O₂ in living cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 179, n. February, p. 113077, 2021.

HOSSEINI, S. H.; ZAMANI, P. Preparation of thermal infrared and microwave absorber using SrTiO₃/BaFe₂O₉/polyaniline nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 397, p. 205–212, 2016.

HOSSEINI, S. H.; ZAMANI, P.; MOUSAVI, S. Y. Thermal infrared and microwave absorbing properties of SrTiO₃/SrFe₂O₉/polyaniline nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 423–429, 2015.

HUANG, B. S.; WEY, M. Y. Characterization of N-doped TiO₂ nanoparticles supported on SrTiO₃ via a sol-gel process. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 1, 2014.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

JIANG, G. et al. TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2693–2701, 2011.

LIU, Z.; MA, Z. Ag-SrTiO₃/TiO₂ composite nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 118, n. April, 2019.

MACHADO, W. **Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO₂, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes.** [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 19 jul. 2016.

MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MATERIALS, S. pte ce d M pt. p. 0–16, 2018.

MISHRA, A. et al. Nanomaterials based biofuel cells: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 36, p. 19085–19105, 2021.

MOCHERLA, P. S. V. et al. Tunable bandgap in BiFeO₃ nanoparticles: The role of microstrain and oxygen defects. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 2, 2013.

MOREIRA, M. L. et al. Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical

insight. **Acta Materialia**, v. 57, n. 17, p. 5174–5185, 2009.

MOREIRA, M. L. et al. Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of SrTiO₃ nanospheres. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24792–24808, 2012.

NAKNIKHAM, U. et al. Mutual-stabilization in chemically bonded graphene oxide-TiO₂ heterostructures synthesized by a sol-gel approach. **RSC Advances**, v. 7, n. 65, p. 41217–41227, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OKADA, K.; TAKAHASHI, M. Monolithic SrTiO₃/titanate nanotube/TiO₂ nanocomposite toward enhanced photocatalytic activity. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 127, n. 10, p. 761–766, 1 out. 2019.

OLIVEIRA, C. P. M. DE; VIANA, M. M.; AMARAL, M. C. S. Coupling photocatalytic degradation using a green TiO₂ catalyst to membrane bioreactor for petroleum refinery wastewater reclamation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, n. November 2019, p. 101093, 2020.

PARK, D.; JU, H.; KIM, J. One-pot fabrication of Ag–SrTiO₃ nanocomposite and its enhanced thermoelectric properties. **Ceramics International**, v. 45, n. 14, p. 16969–16975, 2019.

PEREIRA, J. C. **Estudo do comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes suspensões**. [s.l.] Universidade de Nova Lisboa, 2010.

PHOON, B. L. et al. A review of synthesis and morphology of SrTiO₃ for energy and other applications. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 10, p. 5151–5174, 2019.

PU, X. et al. One-pot microwave-assisted combustion synthesis of graphene oxide-TiO₂ hybrids for photodegradation of methyl orange. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 382–388, 2013.

PUNDE, N. S.; RAJPUROHIT, A. S.; SRIVASTAVA, A. K. Sensitive electrochemical platform based on nano-cylindrical strontium titanate/N-doped graphene hybrid composite for simultaneous detection of diphenhydramine and bromhexine. **Electrochimica Acta**, v. 319, p.

727–739, 2019.

RAJA, K.; RAJA PUGALENTHI, M.; RAMESH PRABHU, M. Investigation on SPEEK/PAI/SrTiO₃-based nanocomposite membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. **Ionics**, v. 25, n. 11, p. 5177–5188, 2019.

RASHIDI NODEH, H.; SERESHTI, H. Synthesis of magnetic graphene oxide doped with strontium titanium trioxide nanoparticles as a nanocomposite for the removal of antibiotics from aqueous media. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89953–89965, 2016.

RODRIGUES, R. A. Uberlândia-mg 2016. 2016.

ROSA SILVA, E. et al. Carbon-based electrode loaded with Y-doped SrTiO₃ perovskite as support for enzyme immobilization in biosensors. **Ceramics International**, v. 46, n. 3, p. 3592–3599, 2020.

SHAH, Z. H. et al. Visible light activation of SrTiO₃ by loading Ag/AgX (X = Cl, Br) for highly efficient plasmon-enhanced photocatalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198, p. 73–82, 2017.

SHAHABUDDIN, S. et al. Synthesis of polyaniline-coated graphene oxide@SrTiO₃ nanocube nanocomposites for enhanced removal of carcinogenic dyes from aqueous solution. **Polymers**, v. 8, n. 9, 2016a.

SHAHABUDDIN, S. et al. SrTiO₃ nanocube-doped polyaniline nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible light. **Polymers**, v. 8, n. 2, 2016b.

SHAHABUDDIN, S. et al. Polyaniline-SrTiO₃ nanocube based binary nanocomposite as highly stable electrode material for high performance supercapattery. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 11428–11437, 2019.

SHAKERI-ZADEH, A. et al. Gold nanoparticle-mediated bubbles in cancer nanotechnology. **Journal of Controlled Release**, v. 330, n. December 2020, p. 49–60, 2021.

SHEN, B. et al. Chemical functionalization of graphene oxide toward the tailoring of the interface in polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 77, p. 87–94, 2013.

SHENOY, U. S.; BANTAWAL, H.; BHAT, D. K. Band Engineering of SrTiO₃: Effect of Synthetic Technique and Site Occupancy of Doped Rhodium. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 48, p. 27567–27574, 2018.

SHESHMANI, S.; NAYEBI, M. Modification of TiO₂ with graphene oxide and reduced graphene oxide; enhancing photocatalytic activity of TiO₂ for removal of remazol Black B. **Polymer Composites**, v. 40, n. 1, p. 210–216, 2019.

SILVA, L. F. DA. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS LUÍS FERNANDO DA SILVA Síntese e caracterização do composto SrTiO₃ e SrTi. 2013.

SILVA FILHO, J. M. C. DA. Perovskita de Iodeto de Chumbo e Metilamônio Sintetizada com Pontos Quânticos de Sulfeto de Chumbo e Filmes Finos de Sulfeto e Iodeto de Chumbo Depositados por Sputtering. 2017.

SRTIO, M. Monolithic SrTiO₃ / titanate nanotube / TiO₂ nanocomposite toward enhanced photocatalytic activity. p. 761–766, 2019.

SYAMA, S.; MOHANAN, P. V. **Comprehensive Application of Graphene: Emphasis on Biomedical Concerns**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2019. v. 11

TERRONES, M. et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, n. 4, p. 351–372, 2010.

THOMAS, B.; ALEXANDER, L. K. Photocatalytic removal of 2-chlorophenol from water by superparamagnetic Co_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄-SrTiO₃ nanocomposite. **AIP Conference Proceedings**, v. 2162, n. October, p. 0–6, 2019.

TÖLLE, F. J.; GAMP, K.; MÜLHAUPT, R. Scale-up and purification of graphite oxide as intermediate for functionalized graphene. **Carbon**, v. 75, p. 432–442, 2014.

TORKAMAN, M.; RASULI, R.; TARAN, L. Photovoltaic and photocatalytic performance of anchored oxygen-deficient TiO₂ nanoparticles on graphene oxide. **Results in Physics**, v. 18, n. June, 2020.

TU, C. S. et al. Photovoltaic conversion and quantum efficiency in perovskite multiferroic ceramics. **Acta Materialia**, v. 149, p. 248–255, 2018.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂**

produzidos pelo processo sol-gel. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

VIANA, M. M. et al. Facile graphene oxide preparation by microwave-assisted acid method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 5, p. 978–984, 2015.

WAN, S. et al. Plasmonic Ag nanoparticles decorated SrTiO₃ nanocubes for enhanced photocatalytic CO₂ reduction and H₂ evolution under visible light irradiation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 33, n. May, p. 357–364, 2019.

WANG, S. et al. Nanostructured SrTiO₃ with different morphologies achieved by mineral acid-assisted hydrothermal method with enhanced optical, electrochemical, and photocatalytic performances. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2020.

WU, C. et al. The effect of reduced graphene oxide on microstructure and thermoelectric properties of Nb-doped A-site-deficient SrTiO₃ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 786, p. 884–893, 2019.

XIA, Y. et al. Sustainable Solar-Light-Driven SrTiO₃/PbBiO₂Br Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 5, p. 3259–3268, 2020.

XIAN, T. et al. Photocatalytic degradation of dyes over Au decorated SrTiO₃ nanoparticles under simulated sunlight and visible light irradiation. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 126, n. 5, p. 354–359, 2018.

ZHANG, J. et al. Hollow sulfur@graphene oxide core-shell composite for high-performance Li-S batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 604–609, 2015.

ZHANG, J. et al. Enhanced photoluminescence properties of SrTiO₃:Pr³⁺ nanocrystals by the “tEG-sol” method. **APL Materials**, v. 6, n. 8, 2018.

ZHANG, Q. et al. Visible-Light-Active Plasmonic Ag-SrTiO₃ Nanocomposites for the Degradation of NO in Air with High Selectivity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 6, p. 4165–4174, 2016.

ZHAO, D. et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, p. 303–308, 2012.

ZHENG, Y. T.; ZHANG, Z. L.; MAO, Y. L. Photovoltaic response enhancement of SrTiO₃/TiO₂ composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 554, p. 204–207, 2013.

ZURUTUZA, A.; MARINELLI, C. Challenges and opportunities in graphene commercialization. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 730–734, 2014.