UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI Programa de Pós-Graduação em Química

Meiriele Antunes Ferreira

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS À BASE DE TITANATO DE ESTRÔNCIO (SrTiO₃) E SUAS APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

Diamantina – MG 2018 **Meiriele Antunes Ferreira**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS À BASE DE TITANATO DE ESTRÔNCIO (SrTiO₃) E SUAS APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão

Diamantina – MG 2018

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

F383s	 Ferreira, Meiriele Antunes Síntese e caracterização de materiais à base de titanato de estrôncio (SrTiO3) e suas aplicações fotocatalíticas / Meiriele Antunes Ferreira, 2018. 105 p. : il. Orientador: Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão
	Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2018
	 Heteroestruturas. Semicondutores. Fotocatálise Heterogênea. Degradação de contaminantes. Mourão, Henrique Aparecido de Jesus Loures. Título. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.
	CDD 541

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

MEIRIELE ANTUNES FERREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS À BASE DE TITANATO DE ESTRÔNCIO (SrTiO3) E SUAS APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

Dissertação apresentada ao MESTRADO EM QUÍMICA, nível de MESTRADO como parte dos requisitos para obtenção do título de MAGISTER SCIENTIAE EM QUÍMICA

Orientador (a): Prof. Dr. Henrique Aparecido De Jesus Loures Mourão

Data da aprovação : 28/09/2018

(gura)

Prof.Dr. HENRIQUE APARECIDO DE JESUS LOURES MOURÃO - UFVJM

Prof. Dr. JOAO PAULO DE MESQUITA - UFVJM

Clean José Dalmordue Prof. Dr. CLEOCIR JOSÉ DALMASCHIO - UFES

DIAMANTINA

Dedico este trabalho:

A Deus, que sempre me iluminou, conduziu, capacitou-me e sustentou-me durante todo esse período, me permitindo chegar até aqui.

Aos meus pais Genercina e Joaquim, por todo apoio e ensinamento de valores indispensáveis para batalhar e não desistir diante das dificuldades.

Às minhas queridas irmãs Vânia, Rejane, Ivone, Nice e Sueli por todo amor, carinho, auxílio e por sempre me apoiarem e acreditarem em meu potencial.

Aos meus sobrinhos e sobrinhas por todo amor, confiança e por me alegrarem sempre.

À Tia Ereniz, pelos conselhos, carinho, amor e apoio.

Aos meus cunhados por todo auxílio e apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por sempre me abençoar e me mostrar que mesmo com muitos problemas enfrentados, nenhum sonho é impossível de ser realizado quando é confiado a ele.

A toda minha família por todo o incentivo, amor, apoio e carinho ofertado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, pelas orientações, compreensão e empenho. Por compartilhar os seus ensinamentos, pelas sugestões e discussões que possibilitaram a conclusão deste trabalho.

A Capes pela concessão da bolsa, esta me permitiu a realização da pesquisa, participação em cursos e eventos científicos que contribuíram para meu desenvolvimento.

A Prof^a Andrea R. Malagutti do DEFar – UFVJM, pela disponibilização do laboratório de Pesquisa para realização dos procedimentos experimentais e por todo auxílio e ensinamentos sempre que foram necessários. Agradeço também ao técnico deste laboratório, Fernando R. F. Leite por todo auxílio. E aos alunos de iniciação científica Isabel Hutter, Nailma Martins e Romero Bueno pela ajuda na execução em alguns procedimentos experimentais e análises.

Ao grupo (GEQAm) do LABVALE – UFVJM, principalmente ao técnico José J. Teles, pela realização de algumas análises. Ao LIPEMVALE – UFVJM, em especial ao técnico Lúcio Otávio, pelas análises em espectroscopia de infravermelho.

Ao CNPDIA/EMBRAPA Instrumentação – Unidade São Carlos (SP) pela disponibilidade para análises fundamentais. Em especial, ao Gelson e Osmando que realizaram as análises nesta unidade e contribuíram com sugestões e discussões.

Aos colegas de mestrado, Karine, Carolina, Amanda e Filipe, pelos esclarecimentos de dúvidas e auxílio. Agradeço também a Tia Ereniz e minha amiga Lili pelos conselhos, carinho, amor e por sempre me apoiarem.

A UFVJM pela estrutura e a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFVJM, que contribuíram com seus ensinamentos. Em especial, ao Prof. Manoel J. Pires que contribuiu com os ajustes e discussões sobre XPS e também por todos os seus ensinamentos.

Aos membros da banca de defesa pelo aceite do convite, disponibilidade, críticas, sugestões e contribuições.

A todos, que diretamente ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Onde você está é resultado de quem você era, mas para onde você vai depende inteiramente de quem você escolhe ser. (Hal Elrod, 2016, p. 13).

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo de síntese de heteroestruturas utilizando os semicondutores titanato de estrôncio (SrTiO₃) e nitreto de carbono (C₃N₄) com ampliação da banda de absorção de energia para a região do visível e aplicação em fotocatálise heterogênea. A obtenção das heteroestruturas foi realizada em diferentes proporções por dois procedimentos; o primeiro realizado por tratamento térmico do SrTiO₃ e diferentes percentuais de melamina (precursor de C₃N₄) a 550 °C, com as amostras denominadas como STOCN-MelX% (X = 50%, 86%, 88%, 92%, 95%, 97% e 99%). O segundo procedimento utilizou tratamento sonoquímico e térmico de SrTiO₃ e C₃N₄ nas proporções STOCNX% (15%, 50% e 85%) a 300 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados para estudo da estrutura, morfologia, superfície, composição química, propriedades ópticas e perda de massa, através da difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de reflectância difusa e termogravimetria, respectivamente. E uma avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais obtidos foi realizada sob radiação na região do visível na degradação de azul de metileno e amilorida. Os resultados obtidos possibilitaram observar que no primeiro procedimento, o rendimento de C_3N_4 aumentou com uso de maior percentual em melamina. As atividades fotocatalíticas por este procedimento foram maiores para as amostras STOCN-Mel99% e STOCN-Mel95% na degradação do corante azul de metileno e da amilorida, respectivamente. Os valores de gap para as heteroestruturas STOCN-MelX% (95%, 97% e 99%) em 2,7 eV indicaram a ampliação da banda de absorção de energia do SrTiO₃ para a região do visível. As proporções obtidas por tratamento sonoquímico, STOCNX% (15%, 50% e 85%), apresentaram maior desempenho fotocatalítico na degradação da amilorida em comparação aos seus constituintes SrTiO₃ e C₃N₄ em todas as proporções avaliadas. Os procedimentos estudados são promissores na obtenção de heteroestruturas apresentando valores de constante cinéticas bem similares no desempenho fotocatalítico. Desta forma, os semicondutores SrTiO3 e C3N4 usados para obtenção de heteroestruturas são promissores para aplicação em fotocatálise heterogênea utilizando luz solar, por exemplo. Visto que essa fonte de energia é renovável e com viabilidade econômica e ambiental.

Palavras Chave: Heteroestruturas. Semicondutores. Fotocatálise heterogênea. Degradação de contaminantes.

ABSTRACT

In this work a synthesis study of heterostructures using the semiconductors strontium titanate $(SrTiO_3)$ and carbon nitride (C_3N_4) with extension of the energy absorption band for the visible region and application in heterogeneous photocatalysis is presented. The heterostructures were obtained in different proportions by two procedures; the first one performed by heat treatment of SrTiO₃ and different percentages of melamine (precursor of C_3N_4) at 550 °C, with the samples denominated as STOCN-MelX% (X = 50%, 86%, 88%, 92%, 95%, 97%). The second procedure used sonochemical and thermal treatment of SrTiO₃ and C₃N₄ in proportions STOCNX% (15%, 50% and 85%) at 300 ° C. The obtained materials were characterized for the study of the structure, morphology, surface, chemical composition, optical properties and loss of mass, through X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, X-ray excited photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy and thermogravimetry, respectively. And an evaluation of the photocatalytic activity of the obtained materials was carried out under radiation in the visible region in the degradation of methylene blue and amiloride. The results obtained allowed to observe that in the first procedure, the yield of C₃N₄ increased with use of higher percentage in melamine. The photocatalytic activities by this procedure were higher for the STOCN-Mel99% and STOCN-Mel95% samples on the degradation of methylene blue dye and amiloride, respectively. The gap values for the STOCN-MelX% (95%, 97% and 99%) heterostructures at 2.7 eV indicated the extension of the SrTiO₃ energy absorption band to the visible region. The proportions obtained by sonochemical treatment, STOCNX% (15%, 50% and 85%), presented higher photocatalytic performance in the degradation of amiloride compared to their pure constituents SrTiO₃ and C₃N₄ in all proportions evaluated. The studied procedures are promising in obtaining heterostructures presenting very similar kinetic constant values in the photocatalytic performance. In this way, the $SrTiO_3$ and C_3N_4 semiconductors used to obtain heterostructures are promising for application in heterogeneous photocatalysis using sunlight, for example. Since this energy source is renewable and economically and environmentally viable.

Keywords: Heterostructures. Semiconductors. Heterogeneous photocatalysis. Degradation of contaminants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de bandas de energia possíveis para alguns materiais sólidos a 0 K17
Figura 2 . Estrutura de bandas de energia e níveis E_f para isolantes, semicondutores e
condutores a temperatura: a) 0 K e b) 300 K20
Figura 3. Esquema de movimentação de elétrons em semicondutores do tipo n (a) e do tipo p
(b)
Figura 4. Ilustração de uma interface em comum em heteroestruturas
Figura 5. Esquema ilustrativo de três tipos possíveis de heteroestruturas
Figura 7. Mecanismo de policondensação térmica da melamina para obtenção de g -
C ₃ N ₄
Figura 8. (A) Estrutura ilustrativa do g -C ₃ N ₄ e (B) Padrão de difração característico g -
C ₃ N ₄
Figura 9 . Esquema do mecanismo de atuação da fotocatálise heterogênea
Figura 10. Esquema das bandas de energia na associação de dois materiais semicondutores
para formação de heteroestrutura
Figura 11. Esquema de reações para obtenção de materiais sólidos através do método dos
precursores poliméricos
Figura 12. Fluxograma com as principais etapas de síntese do STO
Figura 13. Estrutura química do corante azul de metileno (A) e fármaco amilorida (B)51
Figura 14. Foto-reator usado para os testes fotocatalíticos sob radiação UVC ou
visível
Figura 15. Padrões de DRX do STO com diferentes proporções molares (Sr:Ti) a 550 °C e
600 °C
Figura 16. Curvas de degradação com o contaminante AM sob radiação UVC de STO em
diferentes proporções e temperaturas e CN 55
Figura 17. Curvas de degradação com o corante AM sob radiação visível da melamina
submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas
Figura 18. Padrões de DRX da melamina pura e das amostras submetidas a tratamento
térmico em 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C
Figura 19. Padrões de DRX de STO, CN e da síntese conjunta usando-se diferentes
proporções de melamina 59

Figura 20. Espectros de absorção em infravermelho das amostras de STO, STOCN-MelX%
(50%, 86% e 97%) e CN
Figura 21. (A) Curvas de TG para algumas amostras sintetizadas; e (B) primeira derivada da
perda de massa pela temperatura (%massa/°C)
Figura 22. Padrões de difração obtidos das amostras sintetizadas STO, CN e as diferentes
proporções de STOCN-MelX%
Figura 23. Espectros de FTIR obtidos de todas as amostras sintetizadas: STO, STOCN-
MelX% (X = 88%, 92%, 95%, 97% e 99%) e CN
Figura 24. Curvas TG para as amostras sintetizadas STO, STOCN-MelX% (X = 88%, 92%,
95%, 97% e 99%) e CN
Figura 25. Gráfico de barras comparando as composições de CN das amostras STOCN-
MelX% (X= 88%, 92%, 95%, 97% e 99%) usando os valores de TG com os valores
esperados com base no rendimento da melamina pura
Figura 26. Imagens MEV-FEG de amostras sintetizadas a 550 °C: (A) CN, (B) STO, (C)
STOCN-Mel92% e (D) STOCN-Mel99% 69
Figura 27. Mapeamento elementar por EDS para os elementos Sr, Ti, O, C e N das amostras:
(A) STOCN-Mel88% e (B) STOCN-Mel99%
Figura 28. Espectros de varredura por XPS mostrando os picos identificados e quantificados
por backgrounds Shirley: (A) STO, (B) CN, (C) STOCN-Mel88% e (D) STOCN-Mel99%
Figura 29. Comparação dos espectros XPS de C1s (A), N1s (B) e O1s (C) medidos com as
diferentes amostras: CN, STOCN-Mel99%, STOCN-Mel88% e STO
Figura 30. Espectro XPS ajustado para C 1s na amostra CN (A), N 1s na amostra CN (B) e O
1s (C) na amostra STOCN-Mel88%. As curvas para cada contribuição são apresentadas, bem
como background tipo Shirley
Figura 31. Curvas de degradação sob radiação visível em AM e AML: (A) Espectro de
absorção da amostra STOCN-Mel99% em AM, (B) curvas de degradação em AM, (C)
espectro de absorção da amostra STOCN-Mel95% em AML e (D) curvas de degradação em
AML
Figura 32. Espectros de reflectância difusa UV-vis para todas as amostras sintetizadas: STO,
STOCN-Mel88%, STOCN-Mel92%, STOCN-Mel95%, STOCN-Mel97%, STOCN-Mel99%
e CN
Figura 33. Mecanismo proposto para aumento da fotoatividade por separação das cargas
fotogeradas das heteroestruturas de STOCN sob irradiação de luz visível

Figura 34. Absorbância inicial das soluções AM (A) e AML (B) na presença das amostras
sintetizadas após 12 horas de equilíbrio de adsorção sem interferência de luz
Figura 35. Potencial Zeta em função do pH e ponto de carga zero (PZC) das amostras CN e
STO
Figura 36. Padrões de difração para as amostras CN, STO, STOCN15%, STOCN50% e
STOCN85% obtidas por tratamento sonoquímico
Figura 37. Espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para as amostras CN,
STO, STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% obtidas por tratamento
sonoquímico
Figura 38. Curvas de degradação sob radiação visível em AML: (A) Espectro de absorção da
amostra STOC95% em AML e (B) curvas de degradação em AML 89
Figura 39. Ciclos de reuso apresentados para as amostras: STOCN-Mel95% obtida pelo
método de síntese tópico 3.2 e STOCN50% usando o método do tópico 3.3

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de <i>band gap</i> para semicondutores e isolantes a 300K.21
Tabela 2. Quantidades (em gramas) de STO e melamina (Mel) usadas sob tratamento térmico
a 550 °C
Tabela 3. Quantidades das amostras STO e CN em massa (g) usadas sob tratamento
sonoquímico e secagem a 300 °C 46
Tabela 4. Relação das massas utilizadas, obtidas e o rendimento percentual (% em massa)
após o tratamento térmico da melamina em diferentes temperaturas
Tabela 5. Valores estimados de tamanho de cristalito em nanômetro (nm) para os picos do
STO
Tabela 6. Composições de CN esperado (teórico) e estimado por TG de todas as amostras
sintetizadas
Tabela 7. Porcentagem atômica de superfície das amostras STO, CN, STOCN-Mel88% e
STOCN-Mel99% determinadas por XPS
Tabela 8. Parâmetros de ajuste obtidos com espectros XPS para algumas amostras
Tabela 9. Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k) para as fotodegradações
AM e AML sob irradiação visível e os valores de energia de band gap
Tabela 10. Valores da constante de velocidade de reação (k) para as amostras obtidas por
tratamento sonoquímico

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de Metileno

AML – Amilorida

BC - Banda de Condução

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BV - Banda de Valencia

CN – nitreto de carbono (C₃N₄)

d – distância interplanar

DRS – Diffuse Reflectance Spectroscopy

DRX - difração de raios X

EDS – Energy Dispersion System

E_f – Energia de Fermi

E_{fóton} - Energia do fóton

eV-elétron-Volts

FEG – Field Emission Gun

FTIR – Fourier transform infra red

g – gramas

K_{ps}-Produto de solubilidade

Kv – quilo-Volts

mA - mili-ampere

Mel-melamina

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

nm – nanômetro

POAs - Processos Oxidativos Avançados

SrCO₃ – carbonato de estrôncio

STO – titanato de estrôncio (SrTiO₃)

TG – Termogravimetria

UVC – Ultravioleta C

XPS – Xray Photoelectron Spectroscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

- $k_B-constante \; de \; Boltzmann$
- $\Omega.m-ohm\;metro$
- h constante de Planck
- $\upsilon-frequência$
- λ comprimento de onda da luz
- c constante da velocidade da luz
- $\text{\AA}-\text{Angstrom}$

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Considerações iniciais	17
1.2 Condutores, isolantes e semicondutores	18
1.2.1 Titanato de estrôncio (SrTiO ₃) e nitreto de carbono (C ₃ N ₄)	25
1.3 Fotocatálise heterogênea com uso de materiais semicondutores	31
1.3.1 Utilização de heteroestruturas em fotocatálise	35
1.4 Método dos precursores poliméricos	38
2 OBJETIVOS	 41
2.1 Objetivo geral	 41
2.2 Objetivos específicos	 41
3 METODOLOGIA	42
3.1 Sínteses dos materiais puros	42
3.2 Síntese objetivando a obtenção das heteroestruturas por tratamento térmico d	lo STO
e melamina	43
3.3 Síntese das heteroestruturas pelo tratamento sonoquímico de STO	e CN
3.4 Técnicas de caracterização	46
3.4.1 Difração de raios X – DRX	46
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	47
3.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	48
3.4.4 Análise termogravimétrica – TG	49
3.4.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – XPS	49
3.4.6 Espectroscopia de reflectância difusa – DRS	50
3.5 Avaliação do potencial fotocatalítico	 51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53

4.1 Síntese dos materiais puros	53
4.1.1 Conclusões parciais	58
4.2 Sínteses das heteroestruturas por tratamento térmico do STO e melamina	58
4.2.1 Caracterizações dos materiais sintetizados	58

4.2.2. Avaliação do potencial fotocatalítico	79
4.2.3. Conclusões parciais	86
4.3 Síntese das heteroestruturas pelo tratamento sonoquímico de STO e CN	86
4.3.1 Conclusões parciais	90
4.4 Reuso dos fotocatalisadores sintetizados	90
5 CONCLUSÃO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92 93
7 REFERÊNCIAS	94

PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

FERREIRA, M. A.; MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. DE J. L.. Synthesis of SrTiO₃based materials by the polymeric precursor method and their application in photocatalysis. IN: *Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais*, 16., 2017. Gramado, RS. **Pôster**. Gramado: SBPMAT/BRASIL – MRS, SET. 2017.

FERREIRA, M. A.; MALAGUTTI, A. R.; LOPES, O. F.; SILVA, G. T. S. T. DA; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. DE J. L. Síntese e caracterização de materiais à base de srtio3 e sua aplicação na degradação de poluentes orgânicos. IN: *Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*, 9., 2017. São Carlos, SP. **Pôster**. São Carlos: EMBRAPA Instrumentação, nov. 2017.

FERREIRA, M. A.; MALAGUTTI, A. R.; LOPES, O. F.; SILVA, G. T. S. T. DA; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. DE J. L. Síntese e caracterização de materiais à base de SrTiO₃ e sua aplicação na degradação de poluentes orgânicos. IN: *VI Encontro da Química e I Simpósio da Pós-Graduação em Química*, 2017. Diamantina, MG. **Pôster**. Diamantina: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, dez. 2017.

FERREIRA, M. A., SILVA, G. T. S. T.; LOPES, O. F.; MASTELARO, V. R.; RIBEIRO, C.; PIRES, M. J. M.; MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO. H. A. J. L. Fabrication of SrTiO₃/g-C₃N₄ heterostructures for visible light-induced photocatalysis. Artigo submetido para *"Applied Surface Science"*.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

O desenvolvimento recente de novos materiais semicondutores busca o controle de propriedades e possibilita a utilização de diferentes metodologias de síntese para obtenção de materiais. Os semicondutores possuem como característica principal a condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. Estes materiais podem ser obtidos para processos de dopagem e utilizados individualmente ou pela associação de diferentes semicondutores. Os semicondutores podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, estes métodos influenciam na formação da estrutura cristalina, morfologia, tamanho do material, propriedades elétricas, entre outros.

O titanato de estrôncio (SrTiO₃) é um exemplo de semicondutor, este possui estrutura do tipo perovskita. Este material tem sido investigado devido suas diversas aplicações, tais como a utilização em sensores, células solares, supercapacitores e em fotocatálise heterogênea na degradação de contaminantes orgânicos. O desempenho das aplicações do SrTiO₃ estão relacionadas com suas propriedades eletrônicas e ópticas. Além disso, o SrTiO₃ é um material de baixo custo, possui estabilidade térmica em altas temperaturas e pode ser obtido por diferentes métodos de sínteses e materiais precursores acessíveis.

A aplicação de semicondutores em fotocatálise heterogênea visa à degradação de contaminantes orgânicos em água, principalmente. O SrTiO₃ que é o semicondutor utilizado neste trabalho, é ativo sob irradiação na região do ultravioleta devido ao seu alto valor de *band gap* em torno de 3,2 eV (elétron-volts). Assim, a associação de materiais ativos na região do visível com o SrTiO₃, como o nitreto de carbono (C₃N₄), objetivando a formação de heteroestruturas pode ampliar a faixa de absorção de energia.

A associação de dois semicondutores ou mais para formar heteroestruturas pode contribuir para a ampliação do espectro de absorção de energia. Como também minimizar a recombinação de portadores de carga (elétron-buraco), e assim aumentar a eficiência em um processo fotocatalítico. Logo, a possibilidade de formação de heteroestruturas baseadas em SrTiO₃ e C₃N₄, um semicondutor com *band gap* em torno de 2,7 eV e ativo sob radiação na região do visível, é uma alternativa promissora. O C₃N₄ é um semicondutor que pode ser obtido a partir de precursores nitrogenados de baixo custo, o que o torna interessante do ponto de vista econômico. Em geral, apresenta estrutura grafítica e pode ser obtido através de métodos de síntese acessíveis, como tratamento térmico. Além disso, o C₃N₄ é um semicondutor livre de metais, com isso, possui também viabilidade ambiental. Neste sentido, este trabalho teve como foco principal a formação de heteroestruturas de materiais à base de SrTiO₃ com C₃N₄ para aplicação em fotocatálise heterogênea com ativação sob radiação visível. Com a formação de heteroestrutura por estes materiais, espera-se à ampliação da banda de absorção para a região do visível e também a maior separação de transportadores de carga elétron-buraco. Desse modo, poderá ocorrer maior eficiência na aplicação em fotocatálise heterogênea na degradação de contaminantes. Como o SrTiO₃ é um semicondutor ativo sob radiação ultravioleta, a formação de heteroestrutura com o C₃N₄ aumenta a probabilidade de ativação deste semicondutor associado, na região do visível, ou seja, a fotoativação do SrTiO₃ sob exposição a esta radiação. Portanto, a associação destes materiais é promissora para aplicação em fotocatálise utilizando radiação solar, por exemplo, sendo que essa é uma fonte de energia renovável e economicamente viável.

1.2 Condutores, isolantes e semicondutores

As propriedades de materiais sólidos podem ser identificadas através de suas estruturas. Um sólido pode ser classificado como cristalino quando possui uma estrutura com um arranjo bem ordenado de átomos e regular com faces cristalinas bem definidas. Por outro lado, um sólido amorfo apresenta características externas similares ao sólido cristalino, no entanto, não apresenta faces cristalinas e sua estrutura interna apresenta pouca regularidade e ordenamento (CALLISTER, 2008).

Os sólidos cristalinos possuem uma estrutura eletrônica caracterizada por bandas de energia. Estas possibilitam explicar a diferença de condutividade em materiais, tais como os isolantes, condutores e semicondutores. A estrutura eletrônica apresenta bandas de energia permitidas e proibidas. As bandas de energia proibidas são denominadas como intervalos de energia (KITTEL, 2006; MELLO; BIASI, 1975).

A Figura 1 ilustra as bandas de energia para materiais condutores, isolantes e semicondutores a 0 kelvin (Zero absoluto). Estes materiais apresentam bandas de energia permitidas que podem estar parcialmente ou completamente preenchidas ou vazias. As bandas de energia inferiores ilustradas na Figura 1 são denominadas como bandas de valência (BV) e as bandas logo acima das BV são conhecidas como bandas de condução (BC) (ROGERS *et al.*, 2014).

Nos três tipos de materiais mostrados na Figura 1, o fluxo de elétrons vai das BV para as BC, quando os elétrons recebem algum tipo de energia suficiente para impulsioná-los, ou seja, quantidade de energia para que saiam do estado fundamental. A banda de energia

proibida fica localizada no intervalo entre a banda de energia BV e BC, esta pode ser designada pelo termo em inglês – *band gap* e normalmente possui valor representado em elétron-volts (eV) (ROGERS *et al.*, 2014).



Figura 1. Estrutura de bandas de energia possíveis para alguns materiais sólidos a 0 K.

A ocupação de elétrons em bandas de energia é dada pela função de distribuição de Fermi-Dirac, uma fórmula estatística de função f(E), indicada na Equação 1.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{((E - E_F)/k_B.T)}}$$
 Equação (1)

Nesta fórmula, E_f é a energia de Fermi (em J), k_B é a constante de Boltzmann (1,38 x 10⁻²³ J. K⁻¹) e T se refere a temperatura em Kelvin (ROGERS *et al.*, 2014).

A energia de Fermi (E_f) estabelece o limite entre as bandas de energia preenchidas por elétrons ou vazias em isolantes, condutores e semicondutores. A Figura 2 apresenta esquemas de bandas de energia e nível de energia de Fermi para estes três tipos de materiais. A temperatura 0 Kelvin, a probabilidade de ocupação de elétrons com energia abaixo de E_f quando *f*(E) = 1 é de 100% (GUTZ; BACCARO, 2018; ROGERS *et al.*, 2014).

Observa-se na Figura 2 que em 0 K, o E_f localiza-se no meio das bandas de energia (no *band gap*) para isolantes, condutores e semicondutores, com os estados abaixo de E_f ocupados e os estados com energia maior que E_f vazios. Para temperaturas maiores como a 300 K, por exemplo, esta probabilidade de ocupação por elétrons ocorre em 0,5. Pode-se observar que a 300 K a energia de Fermi varia entre as bandas devido ao aumento de energia, assim muitos elétrons possuem energia suficiente para saltarem para a banda de condução em materiais condutores. No entanto, em semicondutores apenas alguns elétrons possuem energia para atravessar o *gap* e em isolantes menos elétrons adquirem energia suficiente para se moverem da banda de valência para a banda de condução (GUTZ; BACCARO, 2018; ROGERS *et al.*, 2014).





Os metais são exemplos de materiais condutores, estes possuem as bandas BV e BC sobrepostas a 0 K. Não há intervalo entre as BV e BC de condutores, assim o *gap* nestes materiais equivale a zero. A E_f ocorre no extremo superior da banda de energia preenchida, quando os materiais estão em seu estado fundamental, 0 Kelvin. Deste modo, no condutor todas as energias abaixo do nível E_f encontram-se preenchidas e as energias acima ficam vazias, assim em metais a BV é considerada a metade inferior da banda de energia ocupada por elétrons e a parte superior é indicada como a BC (ROGERS *et al.*, 2014).

Os materiais classificados como isolantes possuem as BV completamente preenchidas, sendo que seus elétrons não se movimentam quando submetidos à ação de um campo elétrico. Os isolantes são maus condutores de eletricidade devido aos seus *gaps* de energias serem bem extensos, de forma que para excitar um elétron das BV para as BC em um isolante seria necessária uma enorme quantidade de energia. Materiais como o plástico, vidro, dióxido de silício (SiO₂) e borracha são alguns exemplos de bons isolantes (ROGERS *et al.*, 2014).

Os materiais semicondutores apresentam nível da banda de energia proibida intermediária entre condutores e isolantes. Em semicondutores as BV encontram-se preenchidas e as BC vazias à temperatura de 0 Kelvin. Materiais semicondutores e isolantes podem ser diferenciados através de seus respectivos valores de *gaps* de energia, sendo o *gap* mais estreito em semicondutores. O *gap* de semicondutores situa-se, aproximadamente, de 2,7 eV a 3,2 eV. Os intervalos de energia menores propiciam maiores probabilidades de excitação do elétron das BV para as BC, ao receberem energia (ROGERS *et al.*, 2014). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de materiais isolantes e semicondutores e seus respectivos valores de *gap*.

Tabela 1. Valores de <i>band gap</i> para semicondutores e isolantes a 300K.				
Material	Band gap (eV)			
Seleneto de cádmio (CdSe)	1,74			
Nitreto de carbono (C ₃ N ₄)	2,7			
Dióxido de titânio (TiO ₂)	2,9-3,2			
Óxido de zinco (ZnO)	3,2			
Titanato de estrôncio (SrTiO ₃)	3,2			
*Diamante (C)	*5,5			
*Dióxido de silício (SiO ₂)	*8,4			
*Safira (Al ₂ O ₃)	*9,9			
*Fluoreto de lítio (LiF)	*12			

*Materiais isolantes

Fonte: Rogers et al. (2014) Adaptado.

Os semicondutores apresentam resistividade elétrica¹ em temperatura ambiente, entre 10^{-2} a 10^{-9} Ω .cm, intermediária entre metais e isolantes (KITTEL, 2006). A ativação de um semicondutor se dá através do fornecimento de algum tipo de energia, como energia térmica ou radiação, por exemplo. O fornecimento de energia térmica produz agitação térmica com o aumento da temperatura, desta forma, o elétron passa a se mover pela estrutura deixando um vazio, conhecido como buraco, lacuna ou pelo termo em inglês – *hole* (MELLO; BIASI, 1975). A incidência de radiação constitui outro método de ativação de um semicondutor, no qual a energia fornecida ao material deve ser maior ou igual ao valor de

¹ A resistividade elétrica de um material é definida como a capacidade de oposição a um fluxo de corrente elétrica. Sua unidade no SI (Sistema Internacional de Unidades) é o ohm metro (Ω .m).

band gap, para que os elétrons adquiram energia suficiente para se moverem das BV para as BC (MOURÃO *et al.*, 2009).

Na ativação de um semicondutor são gerados o elétron e o buraco, estes possuem movimento randômico e são transportadores de cargas negativa e positiva, respectivamente. A diferença entre o elétron e o buraco está na carga e também na velocidade na qual se movimentam , sendo o elétron um transportador de carga que se movimenta de forma mais rápida, e o buraco um transportador que se movimenta mais lentamente de uma ligação para outra (YU; CARDONA, 2010).

Ao longo do processo de ativação do semicondutor, os pares elétron-buraco podem sofrer recombinação. Quando ocorre uma recombinação, a energia absorvida pelos elétrons para se moverem de uma banda de energia à outra pela incidência de radiação, será liberada na forma de calor (MOURÃO *et al.*, 2009). Por outro lado, quando a energia fornecida for térmica, esta poderá ser absorvida pela rede cristalina caracterizando a emissão de fônons (MELLO; BIASI, 1975).

Os semicondutores podem ser utilizados em sua forma pura ou dopados. Os semicondutores puros apresentam somente propriedades intrínsecas e os dopados podem apresentar propriedades intrínsecas e extrínsecas. Os semicondutores intrínsecos possuem comportamento elétrico que se baseia na estrutura eletrônica necessária ao material puro. Quando as propriedades são determinadas por átomos de impurezas, o semicondutor é classificado como extrínseco. Os semicondutores extrínsecos se dividem em extrínsecos do tipo p e tipo n (CARVALHO, 2016).

As propriedades dos materiais semicondutores podem ser alteradas, como por exemplo, com a inserção de átomos de impurezas diferentes dos constituintes da matriz na estrutura do semicondutor, promovendo modificação nas propriedades elétricas. A inserção de átomos é um processo denominado como dopagem de materiais. Os átomos adicionados à estrutura do semicondutor são considerados impurezas doadoras ou receptoras de elétrons. Quando o processo ocorre com a adição de átomos com excesso de elétrons, ou seja, transportadores de carga negativos, são chamados de impurezas doadoras (CALLISTER, 2008).

Após a inserção de átomos, o semicondutor possuirá elétrons localizados mais próximos da BC facilitando a ativação. Estes elétrons são facilmente transferidos para a BC contribuindo com a condutividade, desta forma o semicondutor extrínseco recebe a denominação tipo *n*. Assim, os elétrons são os transportadores de carga majoritários, com maior concentração e densidade em relação aos buracos. O nível de energia de Fermi também é modificado, se deslocando entre as bandas de energia como ilustra a Figura 3(a). Nesta é possível identificar que semicondutores tipo *n* possuem a E_f mais próxima à banda de condução (BLAKEMORE *et al.*, 1953; CARVALHO, 2016). Os semicondutores como o vanadato de bismuto (BiVO₄ – *gap* 2,4 eV), óxido férrico em fase alfa (α-Fe₂O₃ – *gap* 2,1 eV), titanato de estrôncio (SrTiO₃ – *gap* 3,2 eV), oximolibdato de bismuto (Bi₂MoO₆ – *gap* 2,8 eV), entre outros, são exemplos de semicondutores do tipo *n* (MARSCHALL, 2014).

Um semicondutor pode ser formado através da inserção de átomos com deficiência em elétrons. Assim, o processo ocorre com a adição de átomos com ausência de elétrons (uma das ligações em torno de um átomo apresenta deficiência de elétron, caracterizando um buraco), ou seja, um transportador de carga positiva. O buraco pode ser liberado caso receba um elétron de uma ligação adjacente, assim o buraco e o elétron trocam de posição. Este tipo de inserção de átomos é chamado de impurezas receptoras, e o tipo de semicondutor extrínseco é denominado tipo p, sendo estas impurezas capazes de aceitar um elétron da banda de valência, deixando um buraco e este poderá atrair um elétron próximo, como ilustra a Figura 3(b) (CALLISTER, 2008).

O mecanismo de condução para semicondutor do tipo *p* será distinto daquele observado em semicondutor do tipo *n*. Os elétrons se movem de um ponto a outro em que haja buraco disponível, caracterizando um semicondutor do tipo *p*. Este tipo de semicondutor possui uma concentração mais alta de buracos presentes, sendo estes os principais responsáveis pela condução elétrica no material. A E_f neste tipo de semicondutor é deslocada para mais próximo à banda de valência, como mostra a Figura 3(b) (CALLISTER, 2008; CARVALHO, 2016). Entre vários tipos de semicondutores, o fosfato de prata (Ag₃PO₄ – *gap* 2,5 eV), óxido cuproso (Cu₂O – *gap* 2,1 eV) e dissulfeto de molibdênio (MoS₂ – *gap* 1,75 eV), são alguns exemplos de semicondutores do tipo *p* (MARSCHALL, 2014).



Figura 3. Esquema de movimentação de elétrons em semicondutores do tipo n (a) e do tipo p (b). **Elétron D Buraco** A modificação na estrutura de um semicondutor pode ser feita pela adição de outros componentes. A inserção de outros átomos pode conferir à estrutura do semicondutor, características bem distintas em relação ao seu estado puro, como a alteração do valor de *band gap* ou redução da recombinação entre transportadores de cargas, por exemplo. Desta forma, a formação de heteroestruturas com semicondutores constituem uma modificação de estrutura que poder realizada. A formação de heteroestrutura consiste no acoplamento de dois ou mais materiais de modo a possibilitar, por exemplo, a transferência de cargas (KITTEL, 2006).

A formação de heteroestrutura está condicionada à formação de uma interface comum entre os materiais denominada de heterojunção. A Figura 4 ilustra uma interface para dois semicondutores, denominados como A e B. Recentemente, diversas categorias de heterojunções vêm sendo fabricadas, como: heterojunção de semicondutor-semicondutor, metal-semicondutor, materiais do grupo de carbono-semicondutor e mais recente é a heterojunção de multicomponentes, usando mais de dois materiais ao mesmo tempo. A interface entre os materiais podem diminuir, por exemplo, a recombinação de pares elétron-buraco ou ainda ampliar a faixa de absorção de energia (WANG *et al.*, 2014).

Figura 4. Ilustração de uma interface em comum em heteroestruturas.



A formação de heterojunção e suas propriedades eletrônicas estão diretamente relacionadas à posição das bandas de energia dos materiais. Para a formação de heterojunção em heteroestruturas, as bandas podem estar posicionadas e alinhadas de três formas diferentes, sendo estas classificadas como tipo I, II ou III, como exposto na Figura 5 (LOPES, 2016).





Fonte: Kamat (2012) Adaptado.

Os três tipos de heteroestruturas apresentados na Figura 5 podem ser adequados em aplicações específicas, de acordo com as propriedades resultantes da interface (heterojunção) entre diferentes materiais. Quando ocorre a formação de heterojunção ocorre transferência de cargas entre as bandas de energia, esta transferência que determina qual o tipo de heteroestrutura mais adequada para cada metodologia (KAMAT, 2012; LOPES, 2016).

As heteroestruturas do tipo I apresentam a BV do segundo semicondutor menor que o primeiro, neste tipo, os elétrons e buracos podem transferir-se entre as BC e BV dos materiais quando o contato entre ambos é suficiente. Uma heterojunção do tipo II fornece posições favoráveis de bandas, pois a separação de portadores de carga é eficiente e este tipo II possui interface flexível. Finalmente, nas heterojunções do tipo III a transferência de portadores de carga é semelhante ao tipo II, mas as bandas estão mais afastadas (MARSCHALL, 2014).

1.2.1 Titanato de estrôncio (SrTiO₃) e nitreto de carbono (C₃N₄)

A utilização de semicondutores em diversas aplicações, como em sensores, supercapacitores, células solares e em fotocatálise heterogênea tem sido o foco de muitas pesquisas. Entre estes materiais, estudos identificam propriedades em semicondutores como $SrTiO_3 e C_3N_4$, materiais utilizados neste trabalho.

O SrTiO₃ é um semicondutor tipo *n* com estrutura cristalina do tipo perovskita e *gap* variável entre 3,2 a 3,4 eV. Este tem despertado interesse por sua estabilidade química, estabilidade térmica e propriedades elétricas que permitem, por exemplo, sua aplicação em dispositivos eletrônicos e em fotocatálise. Além disso, as propriedades do SrTiO₃ podem ser alteradas e adaptadas para diferentes aplicações através da modificação de sua rede cristalina, controle de sua estequiometria de oxigênio, por exemplo (CANU; BUSCAGLIA, 2017; SOUZA *et al.*, 2012).

A estrutura cristalina tipo perovskita característica de SrTiO₃ é cúbica, do grupo espacial *Pm3m-O*. A Figura 6 mostra a estrutura perovskita característica de SrTiO₃. Os materiais com esta estrutura são representados por dois tipos de cátions, $A \in B$, que recebem a formulação ABO_3 . Nesta formulação $A \in B$ são cátions, sendo o cátion A com um tamanho maior e o cátion B possui um raio iônico menor (RAPHAEL *et al.*, 2018; ZHANG; KALIAGUINE, 2008).

Na Figura 6 os cátions $\mathbf{A} \in \mathbf{B}$ são ilustrados nas cores vermelho e azul, respectivamente, e o oxigênio na cor verde. Os elementos do sítio \mathbf{B} são os principais

responsáveis por diversas reações redox, enquanto que os elementos do sítio **A**, estabilizam a estrutura B-O e alteram o ambiente químico dos cátions de **B**. A estrutura perovskita ilustrada é a estrutura cúbica mais comum apresentada para a perovskita à temperatura ambiente, nesta o cátion **B** (Ti) ocupa o centro do cubo quando os cátions **A** (Sr) ocupam os 8 vértices do cubo. Já os átomos de oxigênio nesta estrutura situam-se em cada uma das 6 faces do cubo (RAPHAEL *et al.*, 2018; ZHANG; KALIAGUINE, 2008).





Fonte: (ZHANG; KALIAGUINE, 2008).

O SrTiO₃ vem sendo investigado em diversos estudos devido às características já citadas anteriormente. Em sua obtenção podem ser usados diferentes precursores (reagentes) e métodos de síntese. Hu *et al.* (2004) utilizaram o SrTiO₃ como sensor de gás oxigênio, a síntese deste material foi realizada com auxílio da técnica de moagem de alta energia para obtenção de grãos em escala nanométrica. O desafio neste estudo era controlar o crescimento de grãos para que a estequiometria não fosse afetada e não ocorrência da formação de fases espúrias no material. O material obtido operou como sensor em temperatura de 40 °C, bem próximo à temperatura do corpo humano com uma faixa de detecção de 1 a 20% em oxigênio.

Em estudo realizado por Souza *et al.* (2012), foi avaliada a influência do tamanho e morfologia de SrTiO₃ na sua fotoluminescência. Neste estudo, o SrTiO₃ foi obtido pelo método hidrotermal assistido por microondas, utilizando como precursores: cloreto de estrôncio (SrCl₂.6H₂O) e tetraisopropanolato de titânio (C₁₂H₂₈TiO₄). Os resultados obtidos mostraram morfologia de nanopartículas em formato cúbico. Observou-se também que temperaturas mais altas levaram a formação de grãos com crescimento sem homogeneidade. Além disso, as amostras obtidas com menor tempo de síntese apresentaram tamanhos menores de grãos e maior emissão de fotoluminescência.

Yang *et al.* (2016) realizou a síntese de microesferas de SrTiO₃ porosas pelo método sol-gel. Para obtenção de materiais porosos a síntese foi realizada utilizando um suporte. As amostras obtidas apresentaram macroporos e mesoporos e a aplicação do material consistiu na avaliação da atividade fotocatalítica com diferentes valores de pH, usando luz

solar simulada na redução de cromo (Cr VI). As amostras apresentaram maior atividade fotocatalítica em pH 2, com redução em aproximadamente 100% do Cr (VI). A taxa de redução foi atribuída à estrutura porosa do catalisador, o que promoveu maior conversão do estado de oxidação, observada pela redução de cromo.

Outra aplicação em fotocatálise utilizando o SrTiO₃ foi realizada por Mourão *et al.* (2015), em seu estudo, esferas de SrTiO₃ foram sintetizadas por método hidrotermal. Os resultados apresentados por difração de raios X indicaram a rápida formação de nanocristais de SrTiO₃ nos primeiros minutos de síntese. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram a formação de esferas de tamanho micrométrico a nanométrico para as amostras sem tratamento hidrotermal e tamanhos em escala nanométrica para as amostras sintetizadas com tratamento hidrotérmico. Todas as amostras de SrTiO₃ sintetizadas apresentaram uma boa eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno sob radiação ultravioleta.

As pesquisas com a utilização do semicondutor C_3N_4 iniciaram em meados dos anos 90, sendo usadas diversas técnicas para sua obtenção, tais como a deposição assistida por feixe de íons, pulverização catódica, implante de nitrogênio, entre outras. Os primeiros resultados identificaram um material de elevada dureza e *band gap* em torno de 2,8 eV para filmes depositados (XU *et al.*, 2000).

O C₃N₄ é um material semicondutor tipo *n* livre de metais, sendo mais viável economicamente e ambientalmente. As propriedades eletrônicas deste material o tornam promissor para associação com outros materiais, fabricação de dispositivos, aplicação em fotocatálise, entre outros (DONG *et al.*, 2014). Em sua forma grafítica, o g-C₃N₄ possui propriedades químicas, como a alta resistência ao ataque de ácidos, bases fortes e solventes orgânicos. Materiais baseados em C₃N₄ vêm sendo estudados em aplicações fotocatalíticas, por exemplo, principalmente pelo fato deste material ser ativo sob radiação na região do visível devido ao seu baixo valor de *band gap*. O C₃N₄ pode ser obtido através da policondensação térmica, utilizando diferentes precursores nitrogenados como a melamina, cianamida, ureia, dicianamida, entre outros, em diferentes temperaturas. A área superficial de *g*-C₃N₄ grafítico pode ser influenciada pelos precursores utilizados em sua obtenção (CAO *et al.*, 2015; YE *et al.*, 2015).

Em estudo de Yan *et al.* (2009), a melamina foi utilizada como material precursor para a obtenção de C_3N_4 por tratamento térmico em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos a partir deste estudo mostraram que o C_3N_4 obtido em temperatura de 520 °C resultou em um material com grau de condensação moderado e também revelou que o aumento da temperatura diminuiu a estabilidade térmica do C_3N_4 .

Em trabalho de Fina *et al.* (2015), o C_3N_4 foi obtido pela policondensação térmica do precursor melamina a 500 °C por 15 horas em um sistema de aquecimento com isolamento atmosférico. A caracterização por difração de raios X possibilitou identificar a formação de um polímero à base de tri-s-triazina com estrutura organizada em camadas empilhadas de aproximadamente 0,326 nm de distância de uma para outra.

O C₃N₄ foi obtido pelo uso do precursor nitrogenado ureia em estudo de Su *et al.* (2016) na construção de nanotubos de dióxido de titânio (TiO₂) montados com *quantum-dots* (pontos quânticos) de nitreto de carbono grafítico (CNQDs) via método hidrotermal. Os resultados apresentados nas imagens por microscopia mostraram materiais monodispersos. A associação de CNQDs com nanotubos de TiO₂ foram aplicados na degradação dos contaminantes rodamina B e fenol sob radiação visível e apresenta atividade maior em comparação aos nanotubos de TiO₂ sem modificação por CNQDs.

A polimerização por condensação ou policondensação é um tipo de reação para obtenção de polímeros. Na obtenção de C_3N_4 é utilizada esta reação a partir de um precursor nitrogenado. Este tipo de reação envolve a eliminação de pequenas moléculas em diferentes etapas. Durante a reação por condensação podem ocorrer formação de moléculas com diferentes massas molares que dependem da temperatura para serem eliminadas (ATKINS; JONES, 2006; ATKINS; PAULA, 2008). Além disso, a resistência mecânica destes materiais é proporcional ao tamanho da cadeia, portanto, quanto maiores forem as cadeias, maior será a resistência apresentada pelo material. As cadeias de polímeros apresentam características interessantes como o arranjo em camadas empilhadas, sendo este favorável ao aumento das forças intermoleculares, e com isso, confere ao polímero maior resistência e densidade (ATKINS; JONES, 2006).

Alguns polímeros podem apresentar certa cristalinidade em algumas regiões de sua superfície, isso se deve a possibilidade das cadeias longas de polímeros sem ramificações se alinharem formando regiões cristalinas no material. Além disso, estes materiais podem ser usados para conduzir eletricidade quando apresentam ligações duplas intercaladas em sua cadeia. A grafita e os nanotubos, por exemplo, apresentam ligações π (pi) deslocalizadas em anéis aromáticos e isso permite a movimentação livre de elétrons (ATKINS; JONES, 2006).

A Figura 7 apresenta o mecanismo de policondensação para obtenção de g-C₃N₄ através do precursor melamina. É possível observar que a formação de unidades aromáticas

durante a decomposição é causada pela liberação de amônia (NH₃) ao longo do processo (DONG *et al.*, 2014; MAMBA E MISHRA, 2016; WANG *et al.*, 2017).

Nas reações que ocorrem na policondensação, a quantidade de moléculas de NH₃ e o aumento da temperatura são fatores que influenciam na geração de produtos intermediários e na obtenção do produto final – o g-C₃N₄. O mecanismo da Figura 7 ilustra a formação de produtos intermediários ao longo da policondensação, tal como o *melam* (C₆N₁₁H₉), no qual pode formar diretamente g-C₃N₄ com unidades de triazina ou heptazina (aneis aromáticos com 3 ou 7 nitrogênios, respectivamente). Outros produtos intermediários como o *melem* (C₆N₁₀H₆) e o *melom* (C₆N₉H₃) podem também ser gerados e o g-C₃N₄ será formado por unidades de heptazina (DONG *et al.*, 2014; MAMBA E MISHRA, 2016).



Figura 7. Mecanismo de policondensação térmica da melamina para obtenção de g-C₃N₄.



A Figura 8(A) mostra a estrutura grafítica de C₃N₄ em unidades heptazínicas e a distância entre as camadas empilhadas, e a Figura 8(B) um padrão de difração obtido neste presente trabalho através de difração de raios X de uma amostra sintetizada por policondensação térmica da melamina a 550 °C. O padrão de difração de *g*-C₃N₄ apresenta dois picos, sendo um menos intenso e alargado em aproximadamente $2\theta = 13,04^{\circ}$ referente ao plano (100) e outro pico mais intenso em aproximadamente $2\theta = 27,25^{\circ}$ referente ao plano (002). O primeiro pico seria característico de um ordenamento entre as unidades heterocíclicas formadas com distância de 6,788 Å e o segundo pico caracteriza o empilhamento entre as camadas grafíticas de C₃N₄ com 3,273 Å de distância. O empilhamento está relacionado com o arranjo, apresentado anteriormente, por materiais poliméricos (WANG *et al.*, 2017).







1.3 Fotocatálise heterogênea com uso de materiais semicondutores.

O desenvolvimento da indústria e agricultura aliado ao crescimento populacional têm provocado graves consequências ao meio ambiente, como por exemplo, a geração de contaminantes emergentes, denotados como novos poluentes ambientais. Estes podem ser encontrados em água, solo ou ar, no entanto, maior destaque tem sido dado à contaminação em água. Entre os contaminantes detectados em águas estão os produtos de higiene pessoal e fármacos que são descartados através de efluentes domésticos e também pesticidas utilizados na agricultura que têm como destino final, por exemplo, os rios.

No Brasil os sistemas de tratamentos de águas convencionais removem sólidos mais grosseiros e microrganismos. Entretanto, contaminantes emergentes não são eliminados totalmente e persistem após o tratamento ainda que em pequenas concentrações devido às suas elevadas taxas de solubilidade (MONTAGNER *et al.*, 2017).

Os fármacos ocupam a segunda posição nas pesquisas no Brasil em classes de contaminantes emergentes e estão entre as mais estudadas no mundo. Os contaminantes emergentes provenientes de uso humano e veterinário despertam uma maior preocupação, principalmente os fármacos hormonais, psicoterápicos e antimicrobianos, devido à possibilidade de provocar desregulação endócrina, agir no sistema nervoso e também levar a um aumento da resistência de bactérias, respectivamente (MONTAGNER *et al.*, 2017). Desta forma, métodos de tratamentos eficientes que reduzam o impacto à natureza, baseando-se em degradação de contaminantes para que se tornem substâncias inertes, tais como dióxido de carbono (CO_2) e água, são promissores.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são formas de tratamento que se baseiam na geração de radicais altamente reativos, como por exemplo, o radical hidroxila (•OH) com potencial redox em torno de $E^{o} = 2,8$ V. Este processo tem sido intensamente

estudado devido aos radicais •OH promoverem a degradação de muitas substâncias, como produtos orgânicos resistentes, por exemplo, e mineralizá-las em CO₂ e água. Além disso, os POAs podem ser aplicados na complementação de métodos de tratamento convencionais de água e atuarem na degradação de contaminantes não eliminados pelos tratamentos comuns. Os POAs são um conjunto de diversos métodos e se diferenciam quanto ao tipo de reações, em homogêneos e heterogêneos. As reações com peróxido de hidrogênio, ozonização, reações de Fenton, oxidação Foto-fenton e fotocatálise heterogênea com uso de semicondutores, são alguns exemplos de POAs (HORÁKOVÁ *et al.*, 2014; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea com uso de semicondutores tem sido largamente investigada. A sua origem foi no início da década de 70 em pesquisas com células eletroquímicas que visavam a produção de combustíveis com materiais economicamente viáveis, para conversão de energia solar em química. No entanto, o trabalho que ganhou destaque foi publicado em 1972 por Fujishima e Honda, estes descreveram a oxidação em água com suspensão de dióxido de titânio (TiO₂), sendo este irradiado em uma célula fotoeletroquímica, produzindo oxigênio e hidrogênio. Desde então, diversas pesquisas focam no estudo, desenvolvimento ou descobrimento de materiais associados ao TiO₂ ou outros materiais para aplicação em fotocatálise heterogênea (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A fotocatálise heterogênea consiste em uma reação ativada por radiação, ultravioleta ou visível, de um fotocatalisador – um semicondutor. O fotocatalisador absorve a radiação e sendo esta com energia igual ou maior que o *gap* do material, impulsiona elétrons da BV para a BC. Posteriormente, poderá ocorrer a degradação de contaminantes orgânicos que estejam presentes em solução através da formação de radicais oxidantes, tais como o radical •OH e radical superóxido (•O₂⁻). Vários semicondutores vêm sendo investigados como fotocatalisadores heterogêneos incluindo ZnO, SnO₂, SrTiO₃, entre outros (BYRNE *et al.*, 2015; LOPES *et al.*, 2015).

A Figura 9 apresenta uma representação esquemática do processo fotocatalítico na superfície de um semicondutor. As Equações (2-5) exemplificam as reações envolvidas no processo fotocatalítico (LEGRINI *et al.*, 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O início da reação fotocatalítica ocorre com a exposição de um fotocatalisador em solução com um contaminante a uma radiação. A Equação (2) apresenta as reações envolvidas em 1 e 2 na Figura 9, sendo que a energia (E = hv) desta radiação deve ser maior ou igual ao valor do *gap* do semicondutor (1) para que ocorra ativação. Com isso, um elétron (e^{-}) da BV é promovido à BC (2), gerando lacunas ou buracos na BV. Os buracos se comportam como cargas positivas
(h^+) na BV e os elétrons como cargas negativas (e^-) na BC, formando espécies portadoras de cargas (LEGRINI *et al.*, 1993; MOURÃO *et al.*, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Semicondutor \xrightarrow{hv} Semicondutor $(e_{BC}^- + h_{BV}^+)$	Equação (2)
Semicondutor $(e_{BC}^- + h_{BV}^+) \rightarrow$ Semicondutor $+\Delta$	Equação (3)
$h^+ + H_2 O_{adsorvida} \rightarrow \bullet OH + H^+$	Equação 4)
$h^+ + OH^{adsorvida} \rightarrow \bullet OH$	Equação (5)

Durante a ativação do semicondutor no processo fotocatalítico, pode ocorrer, entretanto, uma rápida recombinação dos pares elétron-buraco (3) e haverá dispersão de energia em poucos segundos na forma de calor (Equação 3) e assim o processo de degradação dos contaminantes não será efetivado. Quando a recombinação é evitada, os portadores de carga podem reagir com espécies químicas doadoras ou receptoras de elétrons adsorvidas na superfície do próprio semicondutor, como a água e hidroxilas apresentadas nas Equações 4 e 5, respectivamente (LEGRINI *et al.*, 1993; MOURÃO *et al.*, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A transferência do elétron da BC para um receptor de elétrons presente na superfície do semicondutor, como o oxigênio adsorvido (O₂), leva ao processo de redução (4) e pode gerar outros radicais que participarão das reações de degradação, inibindo a recombinação. O buraco h^+ pode "aceitar" um elétron da hidroxila adsorvida (5) na superfície do semicondutor (Equação 5) e formar o radical •OH, principal espécie oxidativa envolvida no processo fotocatalítico. Além disso, é possível ocorrer também a oxidação direta de moléculas do contaminante adsorvidas à superfície do semicondutor, embora o processo por ação do radical hidroxila seja considerado o mais importante (LEGRINI *et al.*, 1993; MOURÃO *et al.*, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Figura 9. Esquema do mecanismo de atuação da fotocatálise heterogênea.

•OH + contaminante \rightarrow CO₂ + H₂O + Poluentes oxidados

Caso o processo fotocatalítico seja completo, o radical hidroxila pode atacar moléculas orgânicas do contaminante promovendo a sua oxidação (5). Este processo pode resultar em uma degradação parcial com formação de produtos intermediários ou possibilitar a mineralização completa da amostra resultando em água e gás carbônico (CO₂) (MOURÃO *et al.*, 2009).

As reações de degradação do contaminante orgânico, sem fotocatalisador, somente sob exposição à radiação, são denominadas como reações de fotólise direta. Estas se iniciam pela transferência de elétrons do contaminante a ser degradado (no estado excitado), como apresenta a Equação 6 para uma molécula aceptora, como o oxigênio molecular (Equação 7) no estado fundamental. Com esta transferência podem ser formados radicais catiônicos e aniônicos com subsequente recombinação, ou pode ocorrer hidrólise ou homólise por incidência da radiação (Equação 8) para a formação de espécies radicalares com o oxigênio dissolvido (Equação 9), tal como o radical peroxil RO_2^{\bullet} (LEGRINI *et al.*, 1993; MOURÃO *et al.*, 2009).

$\mathcal{C} \rightarrow^{\mathrm{hv}} \mathcal{C}^*$	Equação (6)
$\mathcal{C}^* + \mathcal{O}_2 \to \mathcal{C}^{\bullet+} + \mathcal{O}_2^{\bullet-}$	Equação (7)
$R - X \to^{\mathrm{h}\upsilon} R^{\bullet} + X^{\bullet}$	Equação (8)
$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \rightarrow \text{mineralização do contaminante}$	Equação (9)

Somente a fotólise direta, geralmente, não consegue promover a mineralização do contaminante com elevada decomposição ou modificação de sua estrutura química, necessitando de processos auxiliares e uso de radiação com maior energia, como Ultravioleta C (UVC), na região de 100 nm a 280 nm (LEGRINI *et al.*, 1993; MOURÃO *et al.*, 2009).

A oxidação de contaminantes orgânicos pela combinação de radiação e fotocatalisadores implica na geração de radicais •OH. Este radical é altamente oxidante, capaz de oxidar contaminantes orgânicos através da abstração de hidrogênio (reação mostrada na Equação 10) e/ou geração de radicais peroxil (Equação 11) e/ou transferência de elétrons para radicais hidroxilas (Equação 12). Estes radicais podem conduzir a reação a mineralização parcial (com subprodutos estáveis) ou total com obtenção de CO₂, água e sais inorgânicos (LEGRINI *et al.*, 1993).

$\bullet OH + RH \to R^{\bullet} + H_2 O$	Equação (10)
$R^{\bullet} + O_2 \to RO_2^{\bullet} \to \to$	Equação (11)
$\bullet OH + RX \to RX^{\bullet +} + OH^{-}$	Equação (12)

Em fotocatálise heterogênea, a fotoativação de um semicondutor segue o mecanismo de reação global (Equação 13), quando a oxidação é completa, formando gás carbônico, água e sais inorgânicos, ou seja, ocorre a mineralização do contaminante (LEGRINI *et al.*, 1993; MOURÃO *et al.*, 2009).

Contaminante + O₂
$$\frac{semicondutor}{hv \ge band gap} \rightarrow CO_2 + H_2O + sais inorgânicos Equação (13)$$

1.3.1 Utilização de heteroestruturas em fotocatálise

Existem dois problemas principais em relação ao uso dos semicondutores em fotocatálise: a recombinação das cargas, como já mencionado, diminui a eficiência do processo e o fato de que a maioria dos semicondutores usados neste processo apresenta alto valor de energia de *band gap*. Com isso, a energia da radiação fornecida precisa ser elevada como a UV, por exemplo, para a formação das cargas elétron-buraco. Algumas alternativas promissoras vêm sendo estudadas para se contornar estes problemas, sendo que a dopagem de semicondutores com diferentes elementos é uma das mais utilizadas e o uso de heteroestruturas consistem em outra forma que vem sendo bastante estudada (MOURÃO *et al.*, 2009).

O uso de semicondutores permite a associação de materiais com valores diferentes de *band gap*. A formação de heteroestruturas está relacionada à melhoria de propriedades do material e estas podem propiciar maior eficiência em suas aplicações, como em fotocatálise heterogênea (WANG *et al.*, 2014).

O desempenho de uma heteroestrutura em fotocatálise está diretamente relacionado à posição e à diferença de energia entre as bandas dos materiais associados, pois isto terá influência no tipo de radiação (energia) absorvida e também a direção de movimento dos portadores de carga. Dependendo da posição das bandas de energia, poderá ocorrer transferência dos portadores de cargas (elétrons ou buracos) de um material para outro. Com isso, a faixa de absorção de radiação poderá ser modificada, caso os materiais absorvam em regiões espectrais diferentes e/ou também o processo de recombinação do par elétron-buraco poderá ser retardado (LOPES *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2014).

O tipo de heteroestrutura mais apropriada para utilização em fotocatálise é a tipo II, de acordo com as classificações apresentadas na Figura 5, anteriormente. Este tipo de heteroestrutura é mais adequada devido ao tipo de interface (heterojunção) formada entre os materiais utilizados. A formação de heterojunção causa a redução de recombinação entre os portadores de carga devido à impulsão de elétrons e buracos ocorrer levando as cargas para direções opostas na heterojunção, além disso a interface formada neste tipo permite maior flexibilidade na estrutura eletrônica (LOPES, 2016; MARSCHALL, 2014).

A Figura 10 apresenta um esquema das bandas de energia de dois materiais semicondutores formando uma heteroestrutura. A formação de heteroestrutura possibilita a transferência de cargas de um material para outro, como ilustrado na Figura 10, retardando e/ou reduzindo a recombinação de pares elétron-buraco. Além disso, a presença de um semicondutor com valor baixo de energia de *band gap* pode favorecer a ampliação da faixa de absorção para a região do visível possibilitando o uso eficiente da radiação solar, por exemplo, para fotoativar o material (WANG *et al.*, 2014).



Figura 10. Esquema das bandas de energia na associação de dois materiais semicondutores para formação de heteroestrutura.

Alguns trabalhos recentes envolvem a utilização de heteroestruturas em fotocatálise. Wang *et al.* (2016) estudaram a síntese de Ag₃VO₄ depositado em nanofolhas de BiOCl por método simples de precipitação. Os resultados obtidos mostraram a formação de heterojunção de BiOCl-Ag₃VO₄. As medidas de área por BET mostraram maior área superficial para a heterojunção em comparação a área do BiOCl puro, promovendo uma maior adsorção de moléculas. O material obtido foi aplicado como fotocatalisador na degradação do corante azo X-3B vermelho brilhante. As curvas de degradação das amostras sintetizadas mostraram uma maior eficiência fotocatalítica da heterojunção em relação aos materiais puros, o BiOCl e Ag₃VO₄.

Lin *et al.* (2016) reportaram a montagem da heteroestrutura InVO₄/BiVO₄ com *carbon dots* (pontos de carbono) com avaliação do desempenho fotocatalítico na degradação da Rodamina B. A heteroestrutura apresentou eficiência fotocatalítica, sendo esta atribuída à ampliação da faixa de absorção deste material para a região do visível.

Sureshkumar *et al.* (2018) estudou a associação de SrTiO₃ e C₃N₄ grafítico para obtenção de maior atividade fotocatalítica sob radiação no visível. As caracterizações revelaram modificações ocorridas na estrutura e morfologia devido à associação dos dois materiais. Sendo uma destas modificações observadas na presença das fases de cada material nos padrões de difração, por exemplo. Entre as amostras sintetizadas, a amostra com proporção dos dois materiais com 50% em massa apresentou maior atividade fotocatalítica na degradação de diferentes corantes reativos. Sendo a atividade associada à diminuição do *band gap* do SrTiO₃ devido sua associação com o C₃N₄ grafítico.

Outras associações de materiais vêm sendo apresentadas, como o estudo de formação de multicomponentes. Estas são associações de vários semicondutores dopados por um metal em comum e também multicomponentes somente com semicondutores para formação de interfaces em comum. Com isso, espera-se que seja possível o controle da morfologia e diminuição da taxa de recombinação de pares elétron-buraco pelo controle da posição das bandas de energia (LOPES, 2016).

Neste sentido, Lopes (2016) avaliou o crescimento de nanopartículas de BiVO₄ em uma superfície de Bi₂O₃ obtidos por método de síntese hidrotérmico. O desempenho fotocatalítico foi avaliado pela degradação do corante azul de metileno sob radiação visível. Os resultados apresentados mostraram melhor desempenho fotocatalítico das heteroestruturas em comparação com o *m*- Bi₂O₃ puro. O aumento da fotoatividade foi atribuído à eficiência dessa associação prevenindo a recombinação dos portadores de carga.

1.4 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos, também denominado Pechini, baseia-se em uma reação não hidrolítica para a formação de um polímero, seguida de uma calcinação para a eliminação de material orgânico e cristalização do material de interesse. O método Pechini é indicado para sínteses que exijam maior precisão e controle da estrutura, estequiometria e grau de pureza (MOURÃO *et al.*, 2009).

O objetivo principal do método dos precursores poliméricos é distribuir cátions ao longo da estrutura polimérica. É um método vantajoso para estudos que necessitam de materiais com alta cristalinidade, pureza, estrutura ordenada e controlada. A desvantagem do método está no fato de que as elevadas temperaturas durante a calcinação podem causar crescimento elevado e diminuição da área superficial dos cristais formados (MOURÃO *et al.*, 2009).

A Figura 11 apresenta um esquema das reações envolvidas no método dos precursores poliméricos. A reação inicia-se pela formação de um complexo (citrato metálico) entre um ácido hidroxicarboxílico (geralmente ácido cítrico) e cátions, na forma de sais, do metal de interesse em fase aquosa (primeira etapa da ilustração da Figura 11). Posteriormente, o complexo é misturado a um poliálcool – etilenoglicol (por exemplo), desta forma, ocorre uma reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o etilenoglicol, visando à obtenção da resina polimérica (segunda etapa da ilustração da Figura 11). Ao final, a resina obtida é submetida à calcinação em temperatura de interesse para eliminação da matéria orgânica e cristalização do material de interesse (MOURÃO *et al.*, 2009).



Trabalhos da literatura utilizaram o método dos precursores poliméricos para obtenção de diferentes materiais visando diferentes propriedades. Malagutti *et al.* (2009) utilizaram o método Pechini para deposição de filmes finos de TiO₂ e Ag:TiO₂. Este método se mostrou eficaz na formação da estrutura cristalina anatase para o TiO₂. Notou-se também por meio dos resultados que a distribuição de cátions devido à utilização do método Pechini favoreceu a deposição de Ag nos filmes colaborando para uma maior atividade fotocatalítica.

Takase *et al.* (2016) reportaram o uso do método dos precursores poliméricos para obtenção de filmes de Li_{1,5}Al_{0,5}Ti_{1,5}(PO₄)₃. O controle de pH e viscosidade dos precursores levaram a obtenção de filmes em temperaturas mais altas em 600 °C a 700 °C sem trincas, uniformes e com espessura de 200 nm. Giahi *et al.* (2015) também utilizaram o método Pechini, porém na síntese de partículas de ZnO/TiO₂ dopadas com Fe para degradação de um surfactante aniônico em solução aquosa. Foram obtidos materiais nanométricos com elevada

cristalinidade sendo que estas propriedades influenciaram positivamente na atividade fotocatalítica dos materiais, como exposto neste estudo.

Chang e Shen (2006) utilizaram o método Pechini na obtenção de SrTiO₃ puro e dopado com cromo (Cr). Os padrões de difração obtidos permitiram a identificação de fase cristalina para o SrTiO₃ após 6 horas de tratamento térmico a 450 °C, com presença da fase espúria – carbonato de estrôncio. Entretanto, após 24 horas de tratamento térmico, o SrTiO₃ foi a única fase detectada nos padrões de difração. A morfologia das amostras obtidas foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão, sendo obtidas imagens com partículas em formato esférico.

Sakata *et al.* (2016) estudaram a adição de íons metálicos ao SrTiO₃, sendo este obtido por síntese via método Pechini. Os resultados apresentados por difração de raios X mostram picos com alta cristalinidade e indicaram a dopagem por metais. As morfologias das amostras de SrTiO₃ puro e dopado com metal foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, sendo apresentadas imagens que indicaram a formação de partículas com formato cúbico para o SrTiO₃ puro, em sua maioria, e em tamanho micrométrico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo, a obtenção de heteroestruturas utilizando semicondutores titanato de estrôncio (SrTiO₃) e nitreto de carbono (C_3N_4) para aplicação em fotocatálise heterogênea com ativação sob radiação visível.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar semicondutores de SrTiO₃ e C₃N₄ utilizando-se o método dos precursores poliméricos e tratamento térmico, respectivamente;
- Sintetizar heteroestruturas à base de SrTiO₃/C₃N₄ visando a obtenção de materiais com ampliação da faixa de absorção de energia para a região do visível;
- Caracterizar os materiais sintetizados utilizando-se difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), entre outras caracterizações;
- Avaliar o potencial fotocatalítico dos materiais sintetizados frente à fotodegradação de corante e fármacos, sob radiação visível e ultravioleta.

3 METODOLOGIA

Este tópico destina-se a descrição da metodologia experimental empregada para o desenvolvimento do presente trabalho. A seguir serão descritas as etapas envolvidas na síntese dos pós de $SrTiO_3$, C_3N_4 e das sínteses conjuntas destes dois materiais visando a obtenção de heteroestruturas.

As técnicas de caracterização utilizadas e a avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados também serão descritas nesta seção. Em relação aos materiais utilizados neste trabalho, foram adotados os termos STO e CN para referir ao SrTiO₃ e C_3N_4 , respectivamente.

3.1 Sínteses dos materiais puros

A síntese de STO foi realizada pelo método dos precursores poliméricos (LESSING, 1989), como esquematizada na Figura 12. Inicialmente, foram sintetizadas as resinas poliméricas na forma líquida, utilizando como precursores metálicos o titânio (Ti) e estrôncio (Sr). Para isto, foram obtidos citratos de Sr^{2+} e Ti⁴⁺ separadamente, usando ácido cítrico (C₈H₈O₇, 99,5% – Sigma-Aldrich), cloreto de estrôncio (SrCl₂.6H₂O, 99%, Sigma-Aldrich) e isopropóxido de titânio (C₁₂H₂₈O₄Ti, 97%, Sigma-Aldrich) em proporções molares 3:1 (ácido cítrico:metal Sr/Ti).

O citrato de Sr^{2+} foi obtido usando o ácido cítrico (ácido carboxílico) e o cloreto de estrôncio como sal precursor, em proporções molares de 3:1. Nesta etapa, o ácido e o sal foram dissolvidos em 50 mL de água, sob agitação e aquecimento (em aproximadamente 70 °C) constantes até a completa dissolução. Após alguns minutos foi feita a polimerização do citrato metálico com a adição do poliálcool – etilenoglicol (C₂H₆O₂, 99%, Sigma-Aldrich) em proporção mássica 40:60 (etilenoglicol:ácido cítrico), ainda sob aquecimento e agitação. Em seguida, completou-se o volume com água destilada para 100 mL e foi obtida uma resina com concentração em aproximadamente 0,1 M, sendo esta resfriada em temperatura ambiente e armazenada.

Na síntese da resina de Ti, foram utilizados o ácido cítrico e o isopropóxido de titânio como sal precursor do cátion em proporção molar 3:1. Inicialmente, o ácido foi dissolvido em 50 mL de água, sob aquecimento e agitação constantes (aproximadamente 70 °C). Em seguida, foi adicionado o isopropóxido de titânio e para melhor dissolução o citrato de Ti⁴⁺ foi mantido sob refluxo por cerca 24 horas, com temperatura em aproximadamente 100 °C. Após o refluxo, efetuou-se a polimerização do citrato de Ti⁴⁺ utilizando etilenoglicol na proporção mássica (40:60), ainda sob aquecimento e agitação. Após o resfriamento da

resina à temperatura ambiente, completou-se o volume para 100 mL e foi obtida uma resina com aproximadamente 0,1 M.

Após a obtenção das resinas de Sr e Ti, estas foram misturadas e calcinadas em proporções 1:1 e 1:2 (resinas Sr:Ti), a 550 °C e 600 °C em cadinhos abertos em mufla (sem controle atmosférico) a uma taxa de 3 °C/minuto por 2 horas para obtenção dos pós de STO.





A síntese de CN foi realizada a partir da policondensação térmica do precursor nitrogenado – melamina (Mel) ($C_3H_6N_6$, 99%, Aldrich), baseando-se em trabalhos na literatura (DONG *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2017a). Para isto, foram usadas 5,00 gramas (g) de melamina, calcinadas em cadinhos abertos em mufla (sem controle atmosférico) a temperatura de 550 °C a uma taxa de 3 °C/minuto por 2 horas. O CN obtido apresentou um rendimento em massa de aproximadamente 0,845 g (16,9% em massa em relação à melamina pura).

Um estudo da policondensação térmica da melamina para obtenção de CN foi efetuado em diferentes temperaturas. Desta forma, foram usadas 5 g de melamina em cada temperatura, sendo estas submetidas a 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C e 650°C por 2 horas, em aquecimento a uma taxa de 3 °C/minuto em mufla.

3.2 Síntese objetivando a obtenção das heteroestruturas por tratamento térmico do STO e melamina

A síntese conjunta dos materiais visando à obtenção de heteroestruturas foi feita partindo-se do STO formado a 550 °C, de acordo com a metodologia apresentada na etapa

anterior, e da melamina para formação de CN. Logo, foram utilizados diferentes percentuais em massa de melamina, como apresentado na Tabela 2, misturados ao STO por maceração e em seguida, foram submetidos à calcinação em cadinhos abertos em mufla (sem controle atmosférico) a 550 °C a uma taxa de 3 °C/minuto por 2 horas. Estas amostras foram denominadas por STOCN-MelX%, onde 'X' é a porcentagem em massa de melamina (Mel) adicionada em relação ao STO sintetizado.

Amostra	Massa de STO	Massa de
	(g)	melamina (g)
 STO	0,12	0,00
CN	0,00	5,00
STOCN-Mel50%	0,12	0,12
STOCN-Mel86%	0,12	0,72
STOCN-Mel88%	0,56	4,05
STOCN-Mel92%	0,37	4,05
STOCN-Mel95%	0,23	4,05
STOCN-Mel97%	0,12	4,05
STOCN-Mel99%	0,036	4,05

Tabela 2. Quantidades (em gramas) de STO e melamina (Mel) usadas sob tratamento térmico a 550 °C.

As diferentes porcentagens em massa de Mel foram calculadas baseando-se no rendimento de Mel pura (16,9%). Foram sintetizadas amostras com STO formado e as porcentagens de 50%, 86%, 88%, 92%, 95%, 97% e 99% em melamina (MelX%) objetivando a obtenção (teórica) de 15%, 50%, 55%, 65%, 75%, 85% e 95% em massa de CN, respectivamente. Estas porcentagens em massa de CN esperadas foram feitas através de estimativas teóricas da quantidade de Mel necessária para formar CN. Os percentuais em massa esperados em CN foram escolhidos baseando-se no trabalho de Kumar *et al* (2014).

3.3 Síntese das heteroestruturas pelo tratamento sonoquímico de STO e CN

A obtenção de novos materiais utilizando o ultrassom como auxílio nos procedimentos de síntese é uma área de pesquisa recente. Entre os aspectos mais importantes desta área está sua aplicação em sínteses e modificações de materiais orgânicos e inorgânicos.

A utilização de ultrassom em métodos de síntese constitui uma vertente da sonoquímica, esta avalia o efeito de ondas ultrassônicas em sistemas químicos. O método sonoquímico é simples, requer apenas a presença de uma solução aquosa para produzir seus efeitos. Nesta técnica as ondas são emitidas em alta frequência (cerca de 20 KHz), causando a movimentação do material em solução. A energia transmitida pode provocar alterações físicas

e químicas devido a cavitação acústica, sendo que esta provoca a formação, crescimento e implosão de bolhas de gás no interior da solução (MESQUITA, 2012; SUSLICK; PRICE, 1999).

Durante a cavitação, o rompimento das bolhas gera aquecimento local bem intenso que leva a reações químicas de alta energia. Desta forma, a cavitação pode levar a concentração de energia difusa pelo som, para produção de materiais através dos seus precursores dispersos (SUSLICK; PRICE, 1999). A implosão das bolhas é capaz de modificar as estruturas químicas de um material. Devido ao efeito das reações neste método, a morfologia superficial, composição e tamanho de materiais podem ser alteráveis (MESQUITA, 2012).

Assim, foi efetuado um estudo de síntese de heteroestruturas utilizando-se os materiais STO e CN previamente formados por Pechini e policondensação da melamina, respectivamente, ambos dispersos em água em pH controlado e sob efeito de ultrassom. A ideia principal foi associar os materiais baseando-se nas cargas superficiais opostas dos semicondutores. Siedl *et al.* (2012) relata que a associação de materiais para formação de heteroestrutura pode ser efetuada por dispersão aquosa com geração eficaz de interface entre os materiais. A complementação do método de síntese por Pechini utilizando ultrassom foi realizado de forma similar ao estudo de Silva *et al.* (2017b).

Desta forma, investigou-se o pH em que as amostras de STO e CN apresentavam cargas superficiais opostas. Com isso, pode-se efetuar um aumento de colisões, através de dispersão ultrassônica, entre as cargas opostas dos materiais. E assim, espera-se maior interação e formação de heteroestruturas.

O ajuste de pH foi determinado em 5,1 através das medidas de potencial Zeta (PZ) (FIGURA 35), este permitiu determinar as cargas opostas das amostras analisadas. Sendo assim, as amostras de STO e CN foram preparadas para medidas de PZ, utilizando 10 mg de cada material, em 25 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, 37%, Alphatec) com concentração em 0,1 mol.L⁻¹. A faixa de pH analisada foi de 1 a 11 com intervalos de 2, de um pH a outro. O pH foi ajustado com o uso de soluções de hidróxido de sódio (NaOH, 99,0%, Proquímios) com concentrações em 0,1 e 1,0 mol.L⁻¹ e HCl 0,1 mol.L⁻¹. As medidas de PZ foram efetuadas em triplicata um equipamento NanoZS Zetasizer (Malvern) no departamento de farmácia – DeFar na UFVJM.

A associação dos materiais STO e CN formados (sendo o STO obtido pelo método Pechini e o CN pela policondensação da melamina) para possível formação de heteroestruturas configurou-se na mistura dos materiais por maceração em diferentes proporções como expostas na Tabela 3. Esta apresenta as proporções sintetizadas, denominadas como STOCN%, indicando a associação entre os dois materiais e a porcentagem em massa de CN utilizada. Assim, foram sintetizadas 3 amostras com diferentes proporções nomeadas como STOCN15%, STOCN50% e STOCN85%.

Posteriormente, uma solução aquosa (25 mL) com STO e CN em pó, foram submetidos ao ajuste de pH em 5,1, no qual as cargas dos dois materiais eram opostas. O ajuste de pH foi efetuado com soluções de NaOH com concentrações em 0,1 e 1,0 mol.L⁻¹ e HCl 0,1 mol.L⁻¹. As soluções com pH ajustado foram dispersas em lavadora ultrassônica (Sanders Medical, SoniClean2) por 40 minutos em frequência de 40 KHz e submetidas a aquecimento, sob agitação, em aproximadamente 80 °C para liberação de água. Após esta liberação, formaram-se materiais pastosos e estes foram tratadas termicamente em cadinhos abertos a 300 °C (para evitar perda de massa de CN) por 2 horas em mufla, para obtenção dos materiais na forma de pó.

	300 °C.	
Amostra	Massa de STO	Massa de CN
	(g)	(g)
STOCN15%	0,12	0,021
STOCN50%	0,12	0,12
STOCN85%	0,12	0,68

Tabela 3. Quantidades das amostras STO e CN em massa (g) usadas sob tratamento sonoquímico e secagem a

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Difração de raios X – DRX

A técnica de Difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas utilizadas na caracterização de materiais sólidos, permite determinar as fases cristalinas, o grau de cristalinidade e a estrutura cristalina formadas nos materiais sintetizados. Através desta, também é possível identificar os planos cristalográficos, analisar indiretamente a dopagem em um material, estimar a medida de tamanhos de cristalito, entre outros.

A difração ocorre quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino. O feixe monocromático de raios X possui um comprimento de onda (λ), e irá incidir com um ângulo θ no material. Quando este material possui conjuntos de planos ordenadamente espaçados, os feixes difratados podem promover interferências construtivas ou destrutivas entre os caminhos percorridos pelos feixes. Quando as interferências são construtivas seguem a lei de Bragg, descrita pela Equação 14 (Callister, 2009). Nesta equação n é um número inteiro, λ o comprimento de onda, d a distância interplanar e θ é o ângulo do feixe em relação ao plano do feixe incidido e difratado. A difração de raios X fornece como resultados, os picos de difração característicos de cada amostra, através destes é possível a identificação de estruturas cristalinas. Os picos de difração obtidos possibilitam também o cálculo do tamanho de cristalito (**t**), utilizando os parâmetros obtidos pelo padrão de difração de raios X. O tamanho pode ser estimado pela equação de Scherrer, descrita na Equação 15 (CULLITY, 1967).

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_{\rm B}}$$
 Equação (15)

Onde os termos se referem ao comprimento de onda da radiação utilizado (λ), 0,9 é um fator de forma, como não é possível identificar a forma do cristalito, admite-se geralmente que são esféricos. O termo *B* é a largura a meia altura do pico de difração e $\theta_{\rm B}$ é o ângulo θ de difração de Bragg referente a posição do pico.

A difração de raios X neste trabalho permitiu a identificação de fases presentes nos materiais sintetizados e cálculo do tamanho de cristalito. As análises foram realizadas no Grupo de Eletroquímica e Química Ambiental (GEQAm) da UFVJM, utilizando fonte de radiação Cu (cobre) K α sob a voltagem de 40 kv (quilo-Volts) e corrente de 30 mA (miliampere). A variação de 2 θ foi efetuada em um intervalo de 10° a 80° graus, em uma taxa de 2° graus por minuto, em um difratômetro de raios X (Shimadzu, modelo XRD6000) pelo método convencional de difração em pó. Algumas análises foram realizadas na unidade CNPDIA/EMBRAPA em São Carlos (SP), utilizando fonte de radiação Cu K α sob a voltagem de 30 (Kv) e corrente de 30 (mA), com variação de 2 θ no intervalo de 5° a 80° graus em uma taxa de 2° graus por minuto em um difratômetro de raios X (Shimadzu, modelo XRD6000).

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização que fornece informações sobre morfologia, tamanho e composição química de materiais. O microscópio eletrônico de varredura fornece imagens de alta resolução, em uma escala de 2 a 5 nm. Este microscópio possui elevada profundidade de foco que possibilita a obtenção de imagens tridimensionais e análise microestrutural (DEDAVID *et al.*, 2007; LIMA, 2017).

O funcionamento de um microscópio de varredura compreende a utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, produzido em um canhão e são incididos sobre a

amostra, permitindo a exploração da superfície do material. Os elétrons incididos provocam várias emissões de sinais devido à interação dos elétrons com a amostra. Estes sinais podem ser detectados por detectores específicos e analisados separadamente. Os sinais emitidos pela interação do feixe com a amostra, como os raios X característicos podem ser captados por detectores, como por dispersão de energia (EDS – sigla em inglês *Energy Dispersion System*), por exemplo. O microscópio de varredura acoplado com detector EDS possibilita a determinação qualitativa e semiquantitativa da composição química da amostra, esta composição possui detecção em até 1% e através desta, também podem ser obtidos mapeamentos químicos elementares por área da amostra (DEDAVID *et al.*, 2007).

Nos microscópios por varredura podem ser utilizadas diferentes fontes de elétrons, como a emissão por campo (FEG – sigla em inglês *Field Emission Gun*). O microscópio por emissão de campo (MEV-FEG) possui uma ponta extremamente fina (cerca de 100 nm) e permite a diminuição do diâmetro do feixe, assim imagens com maiores detalhes superficiais são obtidas (DEDAVID *et al.*, 2007; LIMA, 2017).

A morfologia e composição química das amostras sintetizadas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, com acoplamento a um detector EDS. Estas análises foram feitas em microscópio eletrônico de varredura JSM – 6510/JEOL com sistema de microanálise EDS, Thermo System Seven – Thermo Scientifics. Para melhores resoluções foram realizadas varreduras em MEV – FEG em equipamento JEOL JSM-6701F. Estas análises foram realizadas na unidade CNPDIA/EMBRAPA em São Carlos (SP).

3.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

A grande maioria dos compostos que possuem ligações covalentes absorvem na região do infravermelho. A região vibracional do infravermelho compreende a região com comprimentos de onda entre 2,5 μ m e 25 μ m, no entanto, a unidade mais usada para representar esta região é o número de onda (\bar{v}) em cm⁻¹ que equivale a ($\bar{v} = 1/\lambda$). A região do infravermelho corresponde à faixa das frequências vibracionais, assim ao absorver energia nesta região ocorre o dobramento nos ângulos ou estiramento nas ligações das moléculas. A regra de seleção para absorção no infravermelho é que as ligações tenham momento dipolar elétrico variável em função do tempo (PAVIA *et al.*, 2010).

O espectrômetro mais moderno e utilizável opera com transformação de Fourier, operação matemática de inversão de resultados obtidos de intensidade *versus* tempo, para intensidade *versus* frequência (PAVIA *et al.*, 2010). A identificação e caracterização de amostras, orgânicas ou inorgânicas, por espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier (FTIR – sigla em inglês *Fourier Transform Infra Red*), se dão pela análise dos espectros obtidos. Cada ligação química aparece em uma banda de absorção característica (BARBOSA, 2007). Essa técnica fornece informações importantes envolvendo picos e bandas característicos que indicam como os átomos se encontram ligados em moléculas do material sólido analisado, tais como os tipos de ligações, as funções orgânicas ou impurezas presentes.

Neste estudo a FTIR foi utilizada para identificação de ligações químicas através de grupos superficiais e também de grupos hidroxilas (OH), sendo as OH diretamente relacionadas à atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados (SILVA *et al.*, 2017a). As análises foram efetuadas utilizando-se um espectrômetro (VARIAN, modelo 640-IR FT_IR Spectrometer) no modo ATR, os espectros foram registrados de 4000 a 400 cm⁻¹ em equipamento disponível no LIPEMVALE da UFVJM.

3.4.4 Análise termogravimétrica – TG

A análise térmica por termogravimetria (TG) é uma técnica analítica que tem por objetivo avaliar quantitativamente a variação de massa por uma amostra e pode ser medida em função do tempo ou temperatura. As amostras sintetizadas neste trabalho foram avaliadas por TG em função da temperatura para verificar a quantidade de CN presentes nas amostras sintetizadas através da perda de massa. Para isso, a análise foi feita em um equipamento (Shimadzu, TGA-50) com fluxo de ar de 60 mL.min⁻¹, a uma faixa de temperatura de 30 °C a 700 °C e em taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. A análise foi feita em equipamento disponível na unidade CNPDIA/EMBRAPA em São Carlos (SP).

3.4.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X - XPS

A caracterização de materiais por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – sigla em inglês *X ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma das principais técnicas de análise da química de superfície de uma amostra. O funcionamento da técnica XPS, inicia-se com a incidência de raios X com energia conhecida sobre a amostra, sendo esta suficientemente alta, será absorvida por elétrons. Assim, elétrons que orbitam em torno do núcleo adquirem energia para romperem a atração que os mantém em seus respectivos orbitais. Logo, elétrons podem ser ejetados da amostra, ou seja, ocorre a emissão de elétrons sob efeito de fótons (BENOIT, 2018; DAMIANI; TATSCH, 2000).

A análise é realizada através da medida da energia cinética dos fotoelétrons que são emitidos da amostra. Desta forma, é possível determinar a energia de ligação do elétron no nível em que este estava situado. A energia destes fotoelétrons permite a identificação de elementos presentes na superfície de uma amostra (BENOIT, 2018; DAMIANI; TATSCH, 2000).

Os equipamentos de XPS operam sob vácuo em torno de 10⁻¹⁰ mbar (ultra-alto vácuo), assim, as amostras analisadas também devem suportar este vácuo. A área superficial em análise pode variar em uma escala de tamanho milimétrico até alguns micrometros. A análise é realizada em profundidade variável entre 1 a 10 nm, sendo possível a detecção de elementos, exceto hidrogênio, com concentração atômica relativa inferior a 0,1%. Além disso, a técnica de XPS determina a natureza das ligações e através de uma análise quantitativa fornece a participação de cada uma destas (BENOIT, 2018).

A caracterização por XPS foi realizada utilizando um equipamento Omicron-Scienta, ESCA+ com um analisador hemisférico de elevado desempenho (EA 125) com radiação monocromática de Al Kα. A pressão de operação usada na câmara de ultra alto vácuo foi de 2 x 10⁻⁹ mbar. As energias de passagem usadas para os espectros de faixas restrita e ampla foram de 20 e 50 eV, respectivamente. As amostras não foram submetidas a aquecimento *in situ* ou *sputtering* com argônio (Ar⁺), uma vez que os elementos leves como C, N e O são os elementos de principal interesse na análise, e sua condição pode ser significativamente alterada por esses procedimentos comuns. Os seguintes picos foram utilizados para a análise: O 1s, C 1s, N 1s, Sr 3d e Ti 2p. O componente C (C, H) do pico C 1s do carbono adventício (camada de carbono geralmente encontrado nas amostras mesmo em ultra alto vácuo) foi assumido em 284,5 eV para definir a escala de energia de ligação. O tratamento dos dados obtidos foi realizado empregando o *software* CasaXPS. Estas análises foram realizadas em equipamento disponível no Grupo de Pesquisa em Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

3.4.6 Espectroscopia de reflectância difusa - DRS

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS, sigla em inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) é uma técnica útil para determinação de energia de *band gap* em amostras. No processo de reflectância difusa, o feixe de luz incidente penetra na superfície do material analisado, interagindo com a matriz e retorna à superfície após absorção parcial e vários espalhamentos. Simplificadamente ocorre incidência de luz sobre um material sólido e parte da luz pode ser retida pela superfície de forma regular, especular ou difusa (TORRENT; BÁRRON, 2008).

A luz refletida por uma amostra pode fornecer informações sobre sua estrutura, principalmente, sobre suas propriedades óticas de absorção e espalhamento de luz. Na técnica

de DRS, as medidas são coletadas de forma a reduzir a contribuição de reflexão especular da superfície e avalia a contribuição de reflexão difusa, fornecendo informações entre a razão da luz absorvida e espalhada pela amostra (TORRENT; BÁRRON, 2008). Em materiais semicondutores, a absorção é afetada em comprimentos de onda em que ocorrerá ativação. Desta forma, o espectro proveniente de DRS pode ser usado para calcular a energia de *band gap* dos fotocatalisadores (SÁENZ-TREVIZO *et al.*, 2016).

Os espectros de DRS foram obtidos com um espectrofotômetro UV-vis (UV-2700, Shimadzu) na faixa de 200 a 800 nm no departamento de Física da UFSCar – São Carlos (SP). A energia do *gap* foi estimada usando a equação de Tauc (SILVA *et al.*, 2017b).

3.5 Avaliação do potencial fotocatalítico

A avaliação do potencial fotocatalítico foi realizada através da degradação das amostras em contato com uma solução de um contaminante expostas a uma radiação. Para esta, foram utilizados 10 mg de cada catalisador sintetizado com 20 mL de solução de azul de metileno (AM) ou amilorida (AML) (Estruturas ilustradas na FIGURA 13) em concentração 10 mg.L⁻¹ e 20 mg.L⁻¹, respectivamente. Posteriormente, as amostras foram reservadas por 12 horas sem interferências de luz e também para alcance do equilíbrio de adsorção.



A degradação foi realizada pela exposição das amostras à radiação em um fotoreator acoplado a um banho termostatizado (para controle da temperatura). A exposição à radiação é feita através de 6 lâmpadas que emitem radiação na faixa do UVC (100 nm a 280 nm) ou do visível (400 nm a 750 nm). Este foto-reator (FIGURA 14) foi desenvolvido no nosso grupo de pesquisa, especificamente para esta finalidade.

A fotodegradação foi acompanhada em diferentes intervalos de tempo, medindose a concentração do AM ou AML através do máximo de absorção em comprimento de onda de 664 nm e 285 nm, respectivamente. O equipamento utilizado nas medidas foi um espectrofotômetro Shimadzu UV 6300PC Double Beam, disponível no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica do DeFar na UFVJM.



Figura 14. Foto-reator usado para os testes fotocatalíticos sob radiação UVC ou visível.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações estruturais e morfológicas dos materiais sintetizados e a avaliação de atividade fotocatalítica serão expostas e discutidas neste tópico. Os materiais sintetizados foram o STO e CN, sendo estes obtidos pelos métodos precursores poliméricos e policondensação térmica da melamina para obtenção de CN, respectivamente. Também foram sintetizadas heteroestruturas contendo STO e CN em diferentes proporções utilizando-se dois procedimentos experimentais. No primeiro foram utilizados o STO formado e diferentes porcentagens em melamina para formação de CN, sendo sintetizadas as amostras STOCN-MelX% em proporções (X= 50%, 86%, 88%, 92%, 95%, 97% e 99%) por tratamento térmico a 550 °C. O segundo método consistiu da síntese de amostras com STO e CN formados dispersos em solução aquosa com pH ajustado e tratamento em ultrassom. As proporções estudadas foram STOCN15%, STOCN50% e STOCN85%.

Na seção 4.1, serão discutidos os estudos prévios relacionados às sínteses dos materiais STO ou CN. Na seção 4.2, serão abordados os resultados sobre as sínteses de heteroestruturas contendo os dois materiais: STO e CN, partindo-se do STO e diferentes proporções de melamina, precursor do CN. Por último, apresentamos na seção 4.3 outra metodologia para a obtenção destas heteroestruturas, utilizando um método com dispersão dos materiais STO e CN formados previamente, em solução aquosa com pH controlado e posterior tratamento em ultrassom.

4.1 Síntese dos materiais puros

Primeiramente, foram analisadas algumas condições de síntese para STO. Em um estudo prévio foram analisados as proporções molares de Sr:Ti (1:1 e 1:2) e as temperaturas de síntese em 550 °C e 600 °C.

As identificações das estruturas cristalinas referentes aos materiais STO sintetizados em diferentes proporções por método Pechini e diferentes temperaturas são apresentadas através dos padrões de difração obtidos por DRX Figura 15. Os padrões de difração de STO mostram picos bem definidos, indicando alto grau de cristalinidade. Os picos de difração do STO foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica PDF 35-734 indicando a formação da fase cristalina perovskita para o STO (FIGURA 6).



Figura 15. Padrões de DRX do STO com diferentes proporções molares (Sr:Ti) a 550 °C e 600 °C.

Nota: Símbolo (*) relativo ao principal pico do SrCO₃.

Inicialmente, o STO foi sintetizado em proporção molar 1:1 (resina Sr: resina Ti) em diferentes temperaturas. Através da identificação de fases pelos picos de difração foi detectada a fase espúria, em 20 em aproximadamente 25°, sendo esta referente ao carbonato de estrôncio (SrCO₃) e identificada pela ficha cristalográfica PDF n° 05-0418. A presença desta fase foi também detectada em estudo da literatura (CHANG; SHEN, 2006). Em estudo de Canu e Busclagia (2017) foi relatado que a presença de dióxido de carbono (CO₂) e íons carbonato (CO₃²⁻) podem resultar na formação de carbonato alcalino-terroso como uma fase secundária, isso se deve a alta estabilidade do CO₂ e SrCO₃.

As Equações 16 e 17 ilustram um possível mecanismo para a formação do SrCO₃: o carbonato (CO₃²⁻) seria obtido pela reação da água com CO₂ dissolvido formando íons CO_3^{2-} que podem reagir com os íons Sr²⁺ produzindo o SrCO₃ sólido. O SrCO₃ geralmente é observado em sínteses de STO por diferentes métodos devido sua baixa solubilidade (K_{ps}= 9,3 x 10⁻¹⁰) (MOURÃO *et al.*, 2015).

$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H^{+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} \qquad \qquad Equação (16)$$

$$CO_3^{2-}_{(aq)} + Sr^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons SrCO_{3(s)} \qquad \qquad Equação (17)$$

Com o objetivo de reduzir a fase espúria SrCO₃, foi sintetizada uma amostra com maior proporção em Ti (1:2, Sr:Ti), para que o carbonato reagisse com o Ti em excesso (CANU; BUSCAGLIA, 2017). Em geral, os padrões de difração mostrados na Figura 15 com

STO em proporções 1:2 mostram a redução do principal pico referente ao SrCO₃, nas duas temperaturas 550 °C e 600 °C.

55

As amostras de STO com os diferentes parâmetros de síntese, proporções molares e temperaturas, foram avaliadas quanto à atividade fotocatalítica na degradação do corante AM. As curvas de degradação destas amostras são expostas na Figura 16. Esse teste de degradação foi efetuado sob radiação UVC devido ao STO ser ativo sob exposição a esta radiação. Embora as diferenças entre as fotoatividades sejam pequenas, é possível observar que a mostra STO 1:1 obtida a 550 °C foi a que apresentou o desempenho fotocatalítico mais baixo, e por outro lado, as amostras STO 1:2 a 550 °C e STO 1:2 a 600 °C apresentaram os melhores desempenhos.

Desta forma, através dos resultados obtidos por DRX e das curvas de degradação foi possível identificar a proporção e temperatura que apresentou o maior desempenho fotocatalítico. Sendo esta identificada para as amostras em proporção 1:2, esta proporção foi escolhida para sínteses posteriores. Além disso, como o parâmetro temperatura não afetou significativamente a fase cristalina optou-se por trabalhar com a temperatura inferior em 550 °C, visando uma redução de consumo de energia e do crescimento exagerado dos cristais em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, como o objetivo principal da síntese conjunta de STO e CN é a formação de heteroestruturas, a temperatura 550 °C favorece a formação de CN (SILVA *et al.*, 2017a; PRAUS *et al.*, 2017), como também discutido na sequência deste texto.



Um estudo sobre a obtenção do CN a partir da decomposição térmica da melamina em diferentes temperaturas foi efetuado, visando analisar a melhor temperatura para a obtenção do CN puro. As amostras obtidas pelo tratamento térmico da melamina são apresentadas na Tabela 4. Pode-se observar que a amostra Mel-300 °C não apresentou modificações após o tratamento térmico, sendo assim, o produto desta síntese foi a melamina pura. A amostra Mel-350 °C apresentou superfície com modificações devido ao início do processo de policondensação térmica, no entanto, não mostrou a formação de CN e o produto formado era de um material mais agregado.

Segundo Dong *et al.* (2014) em análise de curva termogravimétrica da melamina obtida de 0 °C a 1000 °C sem isolamento atmosférico, a temperatura de início de policondensação da melamina varia entre 297 °C a 390 °C. Desta forma, a síntese realizada em mufla sem isolamento atmosférico pode retardar a temperatura de início deste processo.

A presença de CN pode ser identificada, inicialmente, pela coloração amarelada dos pós obtidos. Sendo assim, foi possível observar o início de formação de CN nas amostras submetidas a temperaturas a partir de 400 °C, com coloração levemente amarelada. As amostras Mel-600 °C e Mel-650 °C formaram CN, no entanto, obtiveram os menores rendimentos em massa, indicando que o CN começa a ser degradado a partir de 600 °C.

Mel _{Temperatura}	Massa _{Mel}	Massa _{mel}	Rendimento
(°C)	(g)	obtida (g)	(%)
Mel-300 °C	5,00	3,79	75,0%
Mel-350 °C	5,00	2,71	54,0%
Mel-400 °C	5,00	1,95	39,0%
Mel-450 °C	5,00	1,75	35,0%
Mel-500 °C	5,00	1,30	26,0%
Mel-550 °C	5,00	0,845	16,9 %
Mel-600 °C	5,00	0,316	6,32%
Mel-650 °C	5,00	0,0007	0,014%

Tabela 4. Relação das massas utilizadas, obtidas e o rendimento percentual (% em massa) após o tratamento térmico da melamina em diferentes temperaturas.

Após a obtenção das amostras com melamina sintetizadas em diferentes temperaturas, estas foram avaliadas quanto às atividades fotocatalíticas. A Figura 17 apresenta

as curvas de degradação obtidas para as amostras com contaminante AM sob radiação visível. A exposição sob radiação visível se deve ao fato da síntese das amostras de melamina obterem, em sua maioria, o CN um semicondutor ativo sob exposição a esta radiação. Observa-se que as amostras sintetizadas nas temperaturas de 550 °C e 600 °C apresentaram as maiores fotoatividades com redução da concentração do contaminante AM.



Figura 17. Curvas de degradação com o corante AM sob radiação visível da melamina submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas.

A Figura 18 apresenta os padrões de difração obtidos para a melamina pura e para as amostras obtidas em diferentes temperaturas sob tratamento térmico. Através dos padrões de DRX é possível afirmar que ocorreu a formação de g-C₃N₄ nas amostras submetidas à policondensação a 500 °C e 550 °C. Estas amostras apresentaram dois picos característicos com 2 θ em aproximadamente 13° e 27° e foram identificados pela ficha JCPDS n° 87-1526, sendo estes picos referentes aos planos cristalográficos (100) e (002), respectivamente. O plano (100) é caracterizado como um ordenamento entre as unidades heterocíclicas formadas com distância de 6,788 Å e (002) caracteriza o empilhamento em camadas de C₃N₄ com distância de 3,273 Å (WANG *et al.*, 2017), como já discutido na parte introdutória.

Vale a pena ressaltar também que em estudo de Dong *et al.* (2014) são gerados produtos intermediários como o *melam*, *melem* e *melom* entre a temperatura inicial da policondensação até aproximadamente 500 °C. Assim, a temperatura de síntese de CN foi escolhida baseando-se nos resultados obtidos por DRX, pelas curvas de degradação fotocatalíticas e em estudos da literatura que relatam formação de CN na forma grafítica sem produtos intermediários a 550 °C (DONG *et al.*, 2014; MAMBA E MISHRA, 2016).



Figura 18. Padrões de DRX da melamina pura e das amostras submetidas a tratamento térmico em 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C.

4.1.1 Conclusões parciais

As condições de síntese para o STO foram definidas em proporção 1:2 a 550°C através dos resultados apresentados, anteriormente. Sendo estas condições escolhidas para as sínteses posteriores devido a essa proporção apresentar uma redução da fase espúria SrCO₃ e à temperatura mais baixa, para evitar o crescimento elevado de cristais e viabilizar um menor consumo de energia.

Para o CN optou-se pela temperatura de policondensação térmica da melamina para obtenção de CN, a 550 °C devido a maior fotoatividade apresentada pela amostra nesta temperatura. Também observou-se que nas amostras de melamina submetidas a temperaturas maiores ocorreu degradação de CN devido aos menores rendimentos obtidos.

4.2 Sínteses das heteroestruturas por tratamento térmico do STO e melamina

Os resultados e as discussões relativas às sínteses conjuntas dos materiais STO e CN visando à formação de heteroestruturas (denominadas STOCN-MelX%, onde X% é a porcentagem de melamina usada durante as sínteses) serão apresentados nesta seção. Inicialmente, diferentes proporções de STO formado e melamina (para obtenção de CN) foram maceradas e submetidas a tratamento térmico a 550 °C por 2 horas.

4.2.1 Caracterizações dos materiais sintetizados

Inicialmente, as amostras STO, CN e as proporções em síntese conjunta STOCN-MelX% (X= 50%, 86% e 97%) foram caracterizadas por DRX. Os padrões de difração destas amostras são mostrados na Figura 19. Nos padrões de difração foram observados picos bem definidos para o STO, o que possivelmente indica o crescimento de cristais com simetria para a estrutura perovskita que foi identificada pela ficha PDF 35-734, citada anteriormente. A estrutura do STO também foi identificada para os padrões de difração das sínteses conjuntas, demonstrando a presença de STO nestes materiais.



Figura 19. Padrões de DRX de STO, CN e da síntese conjunta usando-se diferentes proporções de melamina.

O padrão de difração apresentado pelo CN revela a presença de dois picos alargados de diferentes intensidades, característico deste material conforme descrito em literatura (SILVA *et al.*, 2017a; WANG *et al.*, 2017). Como já mencionado, o CN é um semicondutor que exibe um pico de baixa intensidade de 2θ em aproximadamente 13° e outro mais alargado e intenso em torno de 27°, identificados através da ficha JCPDS n° 87-1526. O pico em 27° é referente ao plano (002) e pode ser atribuído ao empilhamento em camadas característico deste material (PRAUS *et al.*, 2017). A intensidade deste pico pode estar também relacionada à estrutura do CN (FIGURA 8A) em heterociclos devido este material apresentar uma estrutura formada por vários heterociclos com ligações duplas intercaladas de N-C=N, formando anéis (KUMAR *et al.*, 2014).

A difração de raios X possibilitou identificar a possível coexistência das duas fases (STO e CN) nas amostras sintetizadas. Neste sentido, como pode ser observado na Figura 19, apenas uma das três amostras (STOCN-Mel97%) mostrou a presença de STO e CN. Desta forma, é possível afirmar a presença de duas fases, no entanto, as amostras

Nota: Símbolo (*) relativo ao plano 002 do CN

STOCN-MelX% (50% e 86%) não resultaram na formação de duas fases, pois não foram observados picos referentes ao CN.

Na Figura 20 são apresentados os espectros por FTIR obtidos para as amostras sintetizadas: STO, CN, STOCN-MelX% (50%, 86% e 97%). Nos espectros são observadas bandas características de ligações presentes no STO ou CN para estas amostras. São observadas bandas na região de 3600 a 3000 cm⁻¹ que revela a presença de grupos hidroxilas (OH), possivelmente adsorvidos na superfície do material, em maior quantidade nas amostras CN e STOCN-Mel97% e em pequena quantidade no STO (PAVIA *et al.*, 2010). Assim, a banda de OH pode ser mais intensa para estes materiais, em consequência dos fatores que influenciam durante sua obtenção, como relatado em estudo de Wang *et al.* (2017). Neste estudo, são relatadas que as condições de síntese na policondensação térmica da melamina podem influenciar a estrutura final de CN. Com isso, a policondensação em ambiente não controlado, por exemplo, poderia adsorver água através de cadeias laterais e afetar a estrutura final de CN.

As regiões de 1240 cm⁻¹ caracterizam estiramento de ligações C-N e em 1640 cm⁻¹ bandas correspondentes a ligações C=N e são identificadas nas amostras CN e STOCN-Mel97% (KUMAR *et al.*, 2014). Nestas duas amostras também são observados picos em 810 cm⁻¹, sendo estes relacionados com a vibração de anéis de *s*-triazina, característico da presença de *g*-C₃N₄ (BOJDYS, 2009; KUMAR *et al.*, 2014).

A banda larga com alta intensidade variando de 3600 a 3000 cm⁻¹ para as amostras CN e STOCN-Mel97%, revela em 3100 cm⁻¹ também, a presença de estiramento de ligação em aminas secundárias (N-H) e em 1360 cm⁻¹, aminas primárias (NH₂), sendo estas relacionadas com a estrutura final de C₃N₄ (BOJDYS, 2009; KUMAR *et al.*, 2014).

Entretanto, as amostras STOCN-Mel50% e STOCN-Mel86% apresentaram espectros de absorção semelhantes ao espectro de STO, o que pode indicar que as concentrações em STO para estas amostras sejam maiores e estas amostras não apresentaram bandas que indicam a formação de CN. Desta forma, a região de 500 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹ caracteriza a presença de estiramento de ligação Ti-O, referente à estrutura de STO (BOJDYS, 2009).

Outras bandas importantes nas regiões de 1250 cm⁻¹ e 1470 cm⁻¹ correspondem a CO_2 atmosférico absorvido pelas amostras sintetizadas e à presença de carbonato, principalmente, nas amostras de STO, STOCN-Mel50%, STOCN-Mel86% e STOCN-Mel97% (RABUFFETTI *et al.*, 2010; SETINC *et al.*, 2013).



Como pode ser visto na Figura 20, as bandas que caracterizam o CN estão presentes somente nos espectros de CN e na amostra STOCN-Mel97%, corroborando com os resultados obtidos por DRX. Sendo que, estes indicaram a formação de CN (além do STO) somente nesta amostra entre as amostras com diferentes proporções STOCN-MelX%.

As amostras STO, CN e as diferentes proporções STOCN-MelX% sintetizadas foram analisadas por TG. A Figura 21(A) apresenta as curvas termogravimétricas obtidas para estas amostras, nestas curvas podem ser identificadas pequenas perdas de massa próximas a 100 °C para as amostras STO, STOCN-MelX% (50%, 86% e 97%), provavelmente relacionadas à perda de água adsorvida na superfície destes materiais. A estabilidade das amostras se deve à composição de STO, um semicondutor com elevada estabilidade térmica no intervalo analisado. A amostra CN perdeu praticamente 100% da sua massa e a amostra STOCN-Mel97% apresentou aproximadamente 23% de massa remanescente, indicando que grande quantidade de sua massa foi perdida.

Analisando a primeira derivada da perda de massa pela temperatura (apresentada na FIGURA 21B), a perda de massa da amostra CN analisada no intervalo entre 500 °C e 700 °C apresentou máximo de perda em aproximadamente 650 °C. O rendimento apresentado para amostra Mel-650 °C no estudo de policondensação da melamina (TABELA 4) confirma maior perda de massa nesta temperatura, na qual a amostra obteve um rendimento de 0,014% em massa de CN e pode ser observado também em outros estudos da literatura (BOJDYS, 2009; TONG *et al.*, 2015). A maior perda de massa da amostra STOCN-Mel97% também

ocorreu neste intervalo, indicando que a decomposição do CN foi o que mais influenciou na sua perda de massa.



Figura 21. (A) Curvas de TG para algumas amostras sintetizadas; e (B) primeira derivada da perda de massa pela temperatura (%massa/°C).

Os resultados apresentados por DRX, TG e FTIR indicaram a formação de CN apenas na amostra STOCN-Mel97%, sendo esperado um rendimento de 85% para o CN nesta amostra. Assim, através dos resultados obtidos é possível confirmar a presença de duas fases na amostra STOCN-Mel97%, de STO e CN. Portanto, os resultados de TG reafirmam as hipóteses apontadas na DRX e FTIR, em que as amostras com menor proporção de melamina não resultaram na formação de CN.

Baseando-se nos resultados apresentados anteriormente, outras proporções de melamina foram estudadas com o objetivo de compreender a influência da proporção de melamina na formação de CN nas amostras STOCN-MelX%. Na Tabela 2 foram apresentadas todas as proporções estudadas, sendo estas outras proporções sintetizadas com a massa fixa de melamina em 4,05 g, como usado na amostra de STOCN-Mel97%, e a massa variável de STO formado. Esta quantidade em massa de melamina foi utilizada devido ao fato de que apenas a amostra STOCN-Mel97% apresentou resultados indicando a formação conjunta de CN e STO.

Outras proporções estudadas das sínteses conjuntas STOCN-MelX% (X = 88%, 92%, 95%, 97% e 99%) com massa fixa em melamina e as amostras de STO e CN obtidas foram caracterizadas por DRX. Os padrões de difração destas amostras são apresentados na Figura 22. Os picos identificados pelos índices hkl {(110), (111), (200), (211), (220) e (310)} são referentes ao STO e os símbolos * e #, se referem à presença das fases CN e SrCO₃,

respectivamente. Observou-se que os picos referentes ao STO são picos bem definidos indicando alta cristalinidade de STO e estão presentes nas amostras STO e diferentes proporções STOCN-MelX%. É possível observar que nas amostras STOCN-MelX% os picos de STO variam sua intensidade em função da proporção de melamina usada para obtenção de CN nas sínteses conjuntas. Os picos de STO foram identificados pela ficha PDF 35-734, indicando a formação da estrutura cúbica perovskita, como apresentado também na Figura 15. A fase SrCO₃ com 2 θ em aproximadamente 25° (#) é uma fase secundária que geralmente é identificada nas síntese de STO sem controle atmosférico (CANU; BUSCLAGIA, 2017; MOURÃO *et al.*, 2015).

No padrão de difração de CN, este apresentou dois picos em aproximadamente 13° e 27° e foram identificados pela ficha JCPDS n° 87-1526. A presença de CN pode ser identificada pelo pico com plano em (002), referente ao principal pico de difração de CN em sua forma grafítica (WANG *et al.*, 2017). Este pico pode ser observado nos padrões de difração das amostras STOCN-MelX% (X= 92% e 95%, em menor intensidade, e para 97% e 99% com maior intensidade). Além disso, pode-se identificar que o aumento de melamina nas diferentes proporções STOCN-MelX% aumentou a intensidade do pico (002). No entanto, a amostra STOCN-Mel88% não apresentou pico de difração relativo à fase CN.



Figura 22. Padrões de difração obtidos das amostras sintetizadas STO, CN e as diferentes proporções de STOCN-MelX%.

Nota: Símbolo (*) referente ao plano (002) de CN e o símbolo (#) referente à presença de SrCO₃.

Através dos padrões de DRX apresentados para as amostras sintetizadas na Figura 19 e 22, e da equação de Scherrer (EQUAÇÃO 15) (CULLITY, 1967), foi possível estimar o tamanho dos cristalitos. A Tabela 5 apresenta os valores calculados para o diâmetro estimado dos cristalitos das amostras para os 4 principais picos da fase STO dos planos {(110), (111), (200), (211)}. Outros picos não foram estimados por falta de definição, impossibilitando os cálculos.

Amostras	(110)	(111)	(200)	(211)
STO	21	26	26	36
CN	-	-	-	-
STOCN-Mel50%	20	28	25	35
STOCN-Mel88%	20	28	25	36
STOCN-Mel88%	20	25	24	32
STOCN-Mel92%	21	26	24	32
STOCN-Mel95%	21	27	25	33
STOCN-Mel97%	18	33	21	28
STOCN-Mel99%	16	-	20	37

Tabela 5. Valores estimados de tamanho de cristalito em nanômetro (nm) para os picos do STO.

A análise da Tabela 5 permite observar diferenças entre os tamanhos de cristalitos em diferentes orientações cristalográficas, isto indica que as amostras de STO possivelmente não apresentam cristais em formato esférico. Além disso, não é possível definir uma relação entre o percentual de melamina e os tamanhos de cristalitos das amostras devido à variabilidade de tamanhos obtidos.

As amostras foram analisadas por FTIR, os espectros são mostrados na Figura 23. Nesta, bandas características de ligações em STO e CN são identificadas nas amostras, estas bandas são similares àquelas observadas nos espectros da Figura 20.

Pode-se observar que o espectro apresentado na Figura 23 pela amostra STOCN-MelX% (X= 97% e 99%) apresenta bandas semelhantes às bandas da amostra de CN, o mesmo é observado para a amostra STOCN-Mel95%, porém menos perceptível. Para estas amostras também são observadas bandas evidentes de 3600 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹ que revelam a presença de grupos OH (PAVIA *et al.*, 2010). Em 3100 cm⁻¹ e 1360 cm⁻¹ são mostrados estiramentos de ligação de N-H e NH₂, sendo referente às aminas secundárias e primárias, respectivamente, características da estrutura de CN (KUMAR *et al.*, 2014). Esta banda de 3600 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹ é mais evidentes nas amostras STOCN-MelX% (X= 97% e 99%) e com menor evidência na amostra STOCN-Mel95%. Isto é esperado, pois a intensidade destes sinais está diretamente relacionada com a quantidade de CN nas amostras STOCN-MelX%.

Para as amostras CN, STOCN-MelX% (95%, 97% e 99%) as ligações entre C-N são identificadas na região de 1240 cm⁻¹ e ligações C=N são identificadas em 1640 cm⁻¹ (KUMAR *et al.*, 2014). São mostradas para estas amostras também a vibração de anéis de s-triazina na região em 810 cm⁻¹, sendo esta característica da estrutura de CN grafítico (BOJDYS, 2009; KUMAR *et al.*, 2014).

As amostras STOCN-Mel88% e STOCN-Mel92% apresentaram espectros semelhantes ao espectro de STO, evidenciando maior concentração em STO para estas amostras. Para a amostra de STO, são observados estiramentos de ligação Ti-O evidentes também nas amostras semelhantes a este, identificadas na região de 500 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹.



Figura 23. Espectros de FTIR obtidos de todas as amostras sintetizadas: STO_STOCN-MeIX% (X = 88% 92% 95% 97% e 99%) e CN

Na Figura 24 são mostradas as curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas. Inicialmente, foi descontada a perda de massa devido à presença de água e grupos OH superficiais, desta forma, possibilitou a estimativa de CN em cada amostra sintetizada. Assim, foi possível inferir que ocorreu a formação de CN nas amostras de STOCN-Mel (92%, 95%, 97% e 99%), entretanto, não ocorreu a formação de CN na amostra STOCN-Mel88%, mesmo usando-se uma massa elevada de melamina. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos nas análises de DRX (FIGURA 22) e FTIR (FIGURA 23) destas amostras.



A Tabela 6 apresenta um comparativo dos dados obtidos por TG com os valores esperados para a quantidade de CN formada, baseando-se no rendimento da melamina que foi de 16,9% como apresentado na metodologia. Os resultados indicam que existe uma proporção mínima de melamina necessária para se iniciar a formação de CN e o aumento da proporção de melamina, em relação à quantidade de STO formado, influencia positivamente no rendimento de CN. Desta forma, o aumento da porcentagem de melamina está relacionado a maiores perdas de massa durante as análises termogravimétricas, indicando que o aumento de melamina nas sínteses conjuntas nas amostras STOCN-MelX% aumentam o rendimento em CN.

Amostra	%CN TG	CN esperado
	(% m)	(%m)
STO	0%	0%
STOCN-Mel50%	0%	15%
STOCN-Mel86%	0%	50%
STOCN-Mel88%	0%	55%
STOCN-Mel92%	18%	65%
STOCN-Mel95%	35%	75%
STOCN-Mel97%	75%	85%
STOCN-Mel99%	90%	95%
CN	100%	100%

Tabela 6. Composições de CN esperado determinado por TG de todas as amostras sintetizadas.

O fato das amostras STOCN-MelX% (50%, 86% e 88%) não resultarem na formação de CN, mesmo utilizando um percentual em massa elevado de melamina, ou seja, uma quantidade em massa que seria suficiente para formar CN em todas as outras amostras evidencia uma relação proporcional entre STO e melamina. Assim, quanto maior for o percentual de melamina em relação ao STO, maior é o rendimento em CN. As amostras STOCN-MelX% (50%, 86% e 88%) não apresentaram perda de massa referente ao CN através da TG (FIGURA 21 e 24) e apresentaram porcentagem em 0% (TABELA 6). Ressalta-se que eram esperados para estas amostras rendimentos em 15%, 50% e 55% para o CN, como apresentado na Tabela 6.

A Figura 25 apresenta um gráfico em barras com comparativo entre os valores obtidos por TG e os valores esperados usando diferentes porcentagens em massa de melamina para as amostras STOCN-MelX% (X= 88%, 92%, 95%, 97% e 99%). Nota-se que o rendimento não é elevado em proporções próximas a 90% e quanto maior foi o percentual de melamina, mais próximos são os percentuais de CN formados (estimados por TG) com os percentuais de CN esperados. A influência do percentual de melamina no rendimento de CN provavelmente está relacionada com a dispersão do precursor de CN na "matriz" de STO durante a calcinação. Isto ocorre devido a formação do CN estar interligada à policondensação térmica da melamina, que ocorre através de uma reação de polimerização por policondensação (DONG *et al.*, 2014; MAMBA E MISHRA, 2016).

Comparando os valores de TG e os valores esperados para as amostras apresentadas no comparativo (FIGURA 25) foi possível observar que existe uma proporção mínima de melamina para iniciar a obtenção de CN (na faixa de 88% a 92%), utilizando a primeira metodologia de síntese conjunta descrita neste estudo. Sendo esta síntese, efetuada pela mistura de STO formado com a melamina (precursor de CN) e aquecimento a 550 ° C durante 2 horas. Além disso, os resultados indicam que o aumento da proporção de melamina tem uma influência favorável sobre o rendimento na produção de CN, ou seja, quanto maior a porcentagem de melamina em relação a STO, maior o rendimento em CN nas amostras STOCN-MelX%. Desta forma, as quantidades de CN são similares àquelas esperadas apenas para amostras obtidas com as maiores porcentagens de melamina, ou seja, amostras obtidas com 97% e 99% de melamina.



Figura 25. Gráfico de barras comparando as composições de CN das amostras STOCN-MelX% (X= 88%, 92%, 95%, 97% e 99%) usando os valores de TG com os valores esperados com base no rendimento da melamina pura.

A explicação deste comportamento pode ser esclarecida através da condensação da melamina, como relatado anteriormente por Dong *et al.* (2014) e Mamba e Mishra (2016). A formação de *g*-C₃N₄ ocorre através da policondensação da melamina, com liberação de moléculas de NH₃ resultando na formação da estrutura de *g*-C₃N₄. E espera-se que a estrutura para o CN obtida seja proporcional ao número de unidades de melamina policondensadas (WEN *et al.*, 2017). Assim, a alta dispersão de melamina na matriz de STO poderia alterar o alto grau de condensação e dificultar a formação de *g*-C₃N₄. Como pode ser observada na Tabela 2, a quantidade de melamina utilizada em STOCN-MelX% (X= 88%, 92%, 95%, 97% e 99%) foi fixa em 4,05 g. Desta forma, sínteses com porcentagens menores de melamina, ocorrem com a melamina mais dispersa no STO e apresentam um grau de policondensação menor.

Este comportamento sugere que a primeira metodologia de síntese utilizada neste trabalho foi adequada para as amostras de STOCN, de forma conjunta, principalmente para maiores porcentagens em melamina, que consequentemente resultou em maior porcentagem em g-C₃N₄. Estas amostras obtidas com percentual elevado de melamina (e consequentemente de CN) são particularmente interessantes para aplicações fotocatalíticas no visível, principalmente por que o material ativo nesta faixa (CN) tem o seu rendimento otimizado.

As amostras STO, CN, STOCN-Mel88% e STOCN-Mel99% foram caracterizadas por MEV-FEG e foram realizados mapeamentos por EDS. Estas caracterizações permitiram a observação de maiores detalhes superficiais e identificação elementar constituintes das amostras, respectivamente. A Figura 26 apresenta as imagens de MEV/FEG obtidas para as
amostras citadas. A Figura 26 (A) CN e (D) STOCN-Mel99% apresentam imagens com morfologia semelhantes, sendo que, a morfologia para ambas as amostras não são bem definidas.

As Figuras 26 (B) e (C) mostram as imagens de STO e STOCN-Mel92%, respectivamente. Observa-se que estes dois materiais apresentam morfologias bem similares: as estruturas são bem heterogêneas ao longo das superfícies com aglomerados não rígidos, impossibilitando definir características morfológicas nestes materiais. O crescimento elevado devido ao tratamento térmico leva a aglomeração das partículas, sendo esta uma característica do método dos precursores poliméricos, utilizado para síntese das amostras neste estudo (AFLAKI; DAVAR, 2016; LOPES *et al.*, 2015; MOURÃO *et al.*, 2009).

Figura 26. Imagens MEV-FEG de amostras sintetizadas a 550 °C: (A) CN, (B) STO, (C) STOCN-Mel92% e (D) STOCN-Mel99%.



A seguir são apresentados na Figura 27 os mapeamentos por MEV-EDS dos elementos Sr, Ti, N (nitrogênio), O e C (carbono) das amostras (A) STOCN-Mel88% e (B) STOCN-Mel99%. A amostra (A) STOCN-Mel88% apresentou altas concentrações de Sr, Ti e O nas bordas da superfície, principalmente devido a presença de STO e de acordo com resultados obtidos por DRX, FTIR e TG, também provavelmente relacionado com SrCO₃ ou

resíduo de matéria orgânica (COSTA, 2009; MOURÃO *et al.*, 2015). No entanto, através do mapeamento são identificadas pequenas concentrações de nitrogênio e carbono para esta amostra. A presença de carbono pode estar relacionada com a presença de matéria orgânica advinda de resíduos da resina polimérica ou da melamina, SrCO₃, entre outros. A presença de N foi inesperada considerando as análises prévias (DRX, FTIR e TG) e pode estar relacionada à presença de CN, conforme discutido abaixo nos resultados de XPS.

A amostra STOCN-Mel99% (FIGURA 27B) apresentou quantidades elementares de Sr, Ti e O em menores concentrações e maiores concentrações de C e N. Ressalta-se que estes resultados sugerem a presença de STO e CN em regiões próximas e reforça a possibilidade de interface (heterojunção) entre as fases de CN e STO, indicando a formação de heteroestrutura, principal objetivo deste trabalho. A presença desta heterojunção é essencial para ampliação da faixa de absorção e também por permitir as transferências de cargas, com isso, o potencial fotocatalítico dos fotocatalisadores STOCN pode ser aumentado e o material pode ser ativo sob irradiação de luz visível.







A atividade fotocatalítica de um material está diretamente relacionada às propriedades de superfície. Sendo assim, é importante compreender as características de superfície das amostras sintetizadas para analisar a presença de CN, grupos hidroxilas, matéria orgânica, SrCO₃, entre outros. Desta forma, a caracterização por XPS foi utilizada para a identificação de elementos presentes na superfície das amostras STO, CN, STOCN-Mel88% e STOCN-Mel99%. Inicialmente, as porcentagens atômicas foram determinadas através dos espectros amplos para todos os sinais no procedimento de quantificação (KIM *et al.*, 2007), como apresentado na Figura 28. Nestes espectros são mostradas a presença de todos os elementos que constituem as amostras e na Tabela 7 são apresentados os valores obtidos.

Os espectros (e também as composições superficiais) das amostras STO e STOCN-Mel88% (FIGURAS 28(A) e (C)) são similares entre si, da mesma forma os espectros de CN e STOCN-Mel99% (FIGURAS 28(B) e (D)). Na Tabela 7 é possível observar que as amostras STOCN-Mel88% e STOCN-Mel99% apresentam porcentagens dos elementos C, N, O, Ti e Sr, no entanto, para amostra de STOCN-Mel99% a porcentagem de Sr e Ti detectadas são relativamente pequenas. Este resultado corrobora as análises por TG, por exemplo, pois nesta amostra foi identificado um rendimento elevado em CN.



Figura 28. Espectros de varredura por XPS mostrando os picos identificados e quantificados por backgrounds Shirley: (A) STO, (B) CN, (C) STOCN-Mel88% e (D) STOCN-Mel99%.

Tabela 7. Porcentagem atômica de superfície das amostras STO, CN,
STOCN-Mel88% e STOCN-Mel99% determinadas por XPS.

Amostras	Porcentagem atômica de superfície				
	С	0	Ν	Ti	Sr
CN	58,8	5,8	35,4	-	-
STO	44,0	38,0	-	9,6	8,4
STOCN-Mel99%	57,0	7,2	35,2	0,4	0,2
STOCN-Mel88%	36,5	39,7	1,0	10,6	12,2

As Figuras 29 apresentam as medições para C 1s, N 1s, O 1s, Sr 3d e Ti 2p, sendo assim possível observar novamente, as similaridades entre as amostras CN e STOCN-Mel99% e entre STO e STOCN-Mel88%. As energias apresentadas pelos picos principais são bem próximas, no entanto, as intensidades variam de forma significativa. Os sinais apresentados para a amostra de STO (FIGURA 29 (A), (C), (D), (E)) apresentam uma largura maior em todos os elementos e possivelmente pode estar relacionado à presença de SrCO₃, como foi detectado em resultados de DRX e FTIR anteriormente.

O sinal do Ti 2p (FIGURAS 29 (D), (F), (H), (J)) apresenta energias medidas para os picos de Ti $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ correspondentes aos valores esperados para Ti em STO.

Considerando as porcentagens atômicas deste sinal Ti e do sinal O 1s associado a STO, a razão Ti/O é 0,39 para STOCN-Mel88% e 0,32 para STO. Desta forma, os resultados XPS estão indicando uma diminuição na ocupação de oxigênio em STOCN-Mel88% em comparação com STO.



Figura 29. Comparação dos espectros XPS de C 1s, N 1s, O 1s, Sr 3d e Ti 2p medidos com as diferentes amostras: CN, STOCN-Mel99%, STOCN-Mel88% e STO.



Os sinais ajustados em cada pico foram escolhidos baseando-se em resultados de outras técnicas de caracterizações apresentados. As Figuras 30 e Tabela 8 apresentam resultados representativos de ajustes e composição atômica detalhada, respectivamente, com identificações dos picos realizadas de acordo com estudos da literatura (DEMENTJEV *et al.*, 2000; MUILENBERG, 1979; HELLGREN *et al.*, 2016; PELS *et al.*, 1995; LI *et al.*, 2017; BINIAK *et al.*, 1997). Para C 1s, foram obtidos ajustes com 3 sinais para amostras CN, STOCN-Mel99% e STOCN-Mel88% e 2 sinais para STO. O caso da amostra CN é apresentado na Figura 30 (A). O sinal mais intenso ocorre em 287,3 eV, uma energia que

corresponde a C ligado a 2 ou 3 átomos de N, assim este sinal pode ser atribuído ao C na estrutura de g-C₃N₄, a intensidade deste pico para a amostra STOCN-Mel99% é bem semelhante. No entanto, a amostra STOCN-Mel88% não apresentou quantidades de CN por outras caracterizações, mas por XPS foi identificada CN em menor intensidade para esta amostra.

Na Figura 30 (A) o sinal em 284,5 eV é característico de carbono adventício ou de hidrocarboneto {(CH) n}, e o sinal minoritário em 288,4 eV, está relacionado ao C diretamente ligado a O ou a ligações como C-N-O. Nas amostras STO (FIGURA 30 (D)) e STOCN-Mel88% (FIGURA 30 (F)), o sinal C 1s em energia mais alta é de 288,1 e 288,2 eV, o que possivelmente está associado ao SrCO₃, sendo que a presença deste composto em uma quantidade significativa foi detectada por DRX e também em FTIR.

Figura 30. Espectro de XPS ajustado para C 1s, N 1s e O 1s para as amostras CN, STO, STOCN-Mel99% e STOCN-Mel88%. As curvas para cada contribuição são apresentadas, bem como o background tipo Shirley.







Para os espectros XPS para N 1s, foram utilizados 4 sinais nos ajustes das amostras CN (FIGURA 30 (B)), 3 no caso da amostra STOCN-Mel88% (FIGURA 30 (G)) e 4 sinais para STOCN-Mel99% (FIGURA 30 (J)). Os sinais principais em energias 397,9 e 399,3 eV podem ser atribuídos a N com uma ligação dupla com C (N=C) e a N com ligação simples com C (C–N) ou mais ligações simples com C, respectivamente. Sendo estas ligações características da estrutura de CN como foi mostrado na Figura 8A. A ocorrência destes dois sinais é comum em g-C₃N₄ em diferentes fases (KIM *et al.*, 2007; MUILENBERG, 1979). Os sinais menos intensos em 403,8 e 406,6 eV são atribuídos N ligados a O e a excitação π , respectivamente. A baixa intensidade e a sobreposição impedem a identificação clara desses dois sinais. A ocorrência de excitação π é esperada, uma vez que um sinal mais intenso foi associado a N com ligações duplas.

Por outro lado, a presença de N ligado ao O pode indicar uma pequena oxidação das extremidades da estrutura do g-C₃N₄ durante o tratamento térmico sem isolamento do ar atmosférico, este sinal é identificado na Tabela 8 como ligação piridina-N-O. Considerando os sinais C e N1s associados ao g-C₃N₄ para amostras CN e STOCN-Mel99%, as razões atômicas C e N são 0,79 e 0,77, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos da estequiometria de g-C₃N₄ (0,75), embora a DRX tenha indicado g-C₃N₄ com baixo grau de cristalinidade.

A Figura 30(C) apresenta um ajuste para O 1s para a amostra STOCN-Mel88%. Diferentemente, das amostras CN e STOCN-Mel99%, a amostra STOCN-Mel88% não apresentou sinal em 533 eV, geralmente associado à presença de água. Os dois sinais na curva ajustada podem ser atribuídos a STO em 529,4 eV e a SrCO₃ em 531,5 eV. Sendo este último sinal, um pico largo que provavelmente está associado a sinais adicionais sobrepostos de O ligado a N ou a C em um composto diferente de SrCO₃. Os resultados de XPS indicaram um aumento de vacâncias de O, progressivamente, à medida que a porcentagem de melamina (e também de CN) aumenta. Desta forma, este resultado confirma a interação entre as fases de STO e melamina/CN durante o tratamento térmico, como apresentado também por resultados da DRX e FTIR anteriores. Isto indica uma possível presença de uma interface comum (heterojunção) entre estas duas fases, sugerindo a formação de heteroestrutura.

Tabela 8. Parâmetros de ajuste obtidos com espectros XPS para algumas amostras.					
Elemento	Energia de ligação (eV)	Porcentagem Atômica	Composto ou ligação Provável	Porcentagem relativa	
Amostra CN					
C 1s	284,5	24,9	(CH) _n	42,3	
	287,3	26,5	N ₂ CH ₂ e/ou N=CN ₂	45,0	
	288,4	7,4	Piridina-N-O e/ou (NH ₂) ₂ CO	12,7	
	397,8	18,2	C=N-C	51,4	
	399,2	15,2	C-NH ₂ e/ou NC ₃	43,1	
N IS	403,8	1,8	Piridina-N-O e/ou excitação 7	t 5,0	
406,	406,6	0,2	Excitação π	0,5	
O 1s	531,6	2,5	Piridina-N-O e/ou (NH ₂) ₂ CO e/ou –OH	42,9	
	533,0	3,3	H ₂ O	57,1	
		Amostra S	TOCN-Mel99%		
C 1s	284,5	24,1	(CH) _n	41,3	
	287,4	25,7	N ₂ CH ₂ e/ou N=CN ₂	52,0	
	289,1	7,2	Piridina-N-O e/ou (NH ₂) ₂ CO	6,7	
	397,9	15,9	C=N-C	45,3	
NT 1 -	399,3	17,2	C-NH ₂ e/ou NC ₃	48,8	
IN 1S	403,5	1,4	Piridina-N-O e excitação π	4,0	
	406,0	0,7	excitação π	1,9	
O 1s	529,1	0,4	STO	4,7	
	531,4	2,2	Piridina-N-O e/ou (NH ₂) ₂ CO e/ou -OH	31,2	
	532,9	4,6	H_2O	64,1	
Ti 2p 3/2	458,3	0,4	STO	100,0	
Sr 3d 5/2	133,1	0,2	STO	100,0	

Amostra STOCN-Mel88%

	284,5	22,8	(CH) _n	62,5
C 1s	285,8	7,5	MeCH ₂ NH ₂ e/ou C-NH ₂ e/ou NC ₃	20,5
	288,2	6,2	piridina-N-O e/ou (NH ₂) ₂ CO	17,0
	398,0	0,3	C=N-C	26,9
N 1s	399,5	0,6	C-NH ₂ e/ou NC ₃	60,4
	403,9	0,1	Piridina-N-O e excitação π	12,7
	529,4	27,0	STO	67,9
O 1s	531,5	12,7	SrCO ₃ (principalmente) e piridina-N-O e/ou (NH ₂) ₂ CO	32,1
Ti 2p 3/2	458,2	10,6	STO	100,0
Sr 3d 5/2	133,1	12,2	STO	100,0

Fonte: (DEMENTJEV et al., 2000; MUILENBERG, 1979; HELLGREN et al., 2016; PELS et al., 1995; Li et al., 2017; BINIAK et al., 1997).

4.2.2. Avaliação do potencial fotocatalítico

A atividade fotocatalítica das amostras STO, CN, STOCN-MelX% (X= 88%, 92%, 95%, 97% e 99%) sintetizadas foi avaliada preliminarmente frente à fotodegradação do corante AM e posteriormente do fármaco AML (poluente emergente), sob radiação visível. As atividades fotocatalíticas das amostras STOCN-MelX% (X= 50% e 86%) não foram apresentadas por mostrarem através das caracterizações, maior a formação STO, sendo este mais ativo em luz ultravioleta. E também pelo fato de não ter sido identificada a formação de CN nestas duas amostras, assim, provavelmente não ocorreu interação das fases de STO e CN.

A Figura 30 exibe as curvas de degradação obtidas na degradação de AM e AML sob radiação na região do visível. As Figuras 31 (A) e (C) apresentam os espectros de absorção obtidos em diferentes tempos de exposição à radiação para as amostras STOCN-Mel99% em AM e STOCN-Mel95% em AML, respectivamente. Estas amostras apresentaram maior atividade fotocatalítica durante os testes. As curvas de degradação para o corante AM e a AML são apresentadas na Figura 31 (B) e (D), respectivamente.



Figura 31. Curvas de degradação sob radiação visível em AM e AML: (A) Espectro de absorção da amostra STOCN-Mel99% em AM, (B) curvas de degradação em AM, (C) espectro de absorção da amostra STOCN-Mel95% em AML e (D) curvas de degradação em AML.

Para as amostras analisadas sob radiação visível é esperado que a amostra CN e as heteroestruturas que contenham CN apresentem fotoatividades mais pronunciadas sob exposição a esta radiação.

Nas curvas de degradação das amostras STO, CN, STO-CNMelX% (88%, 92%, 95%, 97% e 99%) em exposição à radiação visível apresentadas na Figura 31 (B) em AM, é possível observar que a amostra STOCN-Mel99% apresentou a maior degradação do contaminante em aproximadamente 40% de redução da concentração, sendo esta observada através da diminuição da absorbância por esta amostra. Por outro lado, nos fotocatalisadores em contato com a AML, a amostra STOCN-Mel95% foi a mais fotoativa com aproximadamente 55% de redução da concentração após 420 minutos sob irradiação visível. Uma possível explicação poderia estar relacionada a área superficial da amostra de STOCN-Mel95% e STOCN-Mel99%, com maior dispersão de CN para a primeira, promovendo uma

maior absorção de energia na região do visível e maior transferência de cargas, tais processos estão diretamente interligados a maior atividade fotocatalítica.

A cinética de reação possibilita o estudo das velocidades de reações e sua relação com as concentrações, temperaturas e fotocatalisadores. A velocidade de uma reação pode depender da concentração de produtos e/ou reagentes e não é constante em um determinado tempo (t), exceto para uma reação de ordem zero. Com a obtenção de ajuste linear das curvas de degradação é possível determinar a ordem de reação através da equação da reta com o valor da constante cinética de reação (k) (CHANG, 2008; RUSSEL, 1994). Desta forma, foi feito o ajuste linear para as amostras na degradação de AM e AML, sendo este classificado como modelo pseudo-primeira ordem.

A Equação 18 foi utilizada para obtenção do valor da constante de velocidade (k) em relação às concentrações e dependente do tempo.

$$\ln \left[C \right] / \left[C \right]_{0} = -kt \qquad \text{Equação (18)}$$

Nesta, [C] e [C]₀, são as concentrações em um tempo 't' qualquer e inicial, respectivamente, k é a constante de velocidade e t é o tempo (CHANG, 2008). Este modelo foi utilizado para os cálculos de k para todos os testes fotocatalíticos e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 9. Nesta tabela também são apresentados os valores aproximados de energia de *gap* para as amostras analisadas nos testes fotocatalíticos. Os valores de *gap* foram determinados por DRS e os espectros obtidos estão expostos na Figura 32. A energia do *gap* foi estimada a partir do intercepto do eixo x das linhas tangentes de cada curva.

Tabela 9. Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k) para as fotodegradações AM e AML sob irradiação visível e os valores de energia de <i>band gap</i> .				
Amostras	AM k x 10 ⁻³ (min. ⁻¹)	AML k x 10 ⁻³ (min. ⁻¹)	Energia de <i>band</i> gap (eV)	
MB	0,00	-	-	
AML	-	0,0890	-	
CN	0,485	0,167	2,7	
STO	0,293	0,275	3,2	
STOCN-Mel88%	0,250	0,666	3,2	
STOCN-Mel92%	0,520	1,47	2,9	
STOCN-Mel95%	0,561	1,82	2,7	
STOCN-Mel97%	0,545	1,64	2,7	
STOCN-Mel99%	1,30	1,17	2,7	

Os valores de k apresentados na Tabela 9 permitem verificar que os materiais STO, CN e as diferentes proporções de STOCN-MelX% promoveram a degradação de AM e a AML. Na degradação do corante AM, a amostra STOCN-Mel99% apresentou a maior eficiência fotocatalítica com valor de k em 1,30 x 10^{-3} /min, sendo esta maior cerca de 2 a 4 vezes em relação aos seus constituintes puros CN e STO, respectivamente. No entanto, na degradação da AML, a amostra STOCN-Mel95% apresentou maior constante cinética em 1,82 x 10^{-3} /min, sendo esta, maior em 10 e 6 vezes em relação ao CN e STO puros, respectivamente. Assim, a associação entre as fases de STO e CN promove um efeito positivo no desempenho fotocatalítico das heteroestruturas sintetizadas.

Em relação aos valores de *band gap*, é possível notar um decréscimo da energia do *gap* nas amostras STOCN-MelX% quando a porcentagem de CN aumenta. As duas amostras com maior fotoatividade (STOCN-Mel99% em AM e STOCN-Mel95% em AML) apresentaram um mesmo valor de *gap* em 2,7 eV. Isto indica que o CN formado nestas amostras fotoativou o STO, sendo este um semicondutor ativo em luz ultravioleta quando puro. Assim, sua faixa de absorção de energia foi ampliada para a região do visível quando em presença do CN nas heteroestruturas.

A amostra STOCN-Mel88% apresentou valor de energia de *gap* semelhante à amostra de STO. Este resultado está em conformidade com dados obtidos por XPS e outras técnicas apresentadas anteriormente, que indicaram uma quantidade bem menor de CN em relação as amostras com maiores porcentagens de melamina. Já a amostra STOCN-Mel92% apresentou valor de *gap* intermediário em 2,9 eV e as amostras com rendimento maior em CN apresentaram *gap* em 2,7 eV.

Com os resultados apresentados, não é possível afirmar que o aumento de melamina aumente progressivamente na produção de CN durante o tratamento térmico. Por outro lado, é possível inferir que a policondensação da melamina seja modificada e que ocorra alterações na estrutura final de CN, como afirma um estudo de Wang *et al.* (2017). Desta forma, a dispersão de CN nas amostras das sínteses conjuntas possivelmente está diretamente relacionada a policondensação da melamina e a área superficial destas amostras também pode estar sendo modificada, com isso o *gap* e a atividade fotocatalítica são alterados.





A Figura 33 apresenta uma ilustração de um mecanismo de degradação proposto para as heteroestruturas sintetizadas na degradação de AM ou AML. A posição das bandas foram estabelecidas de acordo com os estudos de Cao *et al.* (2015) e Marschall (2014) como o tipo II, mais apropriado para aplicações em fotocatálise. Neste mecanismo sob luz visível, apenas o CN seria ativado levando a formação de portadores de cargas h^+ e e^- , como exposto na Equação 2.

O mecanismo proposto supõe que a formação das heteroestruturas favorece o deslocamento de elétrons da BC do CN para a BC do STO, com isso, ocorre melhor separação de pares elétron-buraco, diminuindo a recombinação. Assim, o desempenho fotocatalítico também é favorecido pela redução da recombinação dos transportadores de carga. Os elétrons na BC de STO podem contribuir para a formação de radicais, no entanto, a degradação deve estar mais relacionada com os buracos gerados na BV em CN.

Desta forma, pressupõe-se que os buracos na BV de CN apresentam maior disponibilidade na geração de radicais •OH pela reação com grupos OH adsorvidos na superfície do material, enquanto os elétrons são transferidos entre as BC dos dois materiais, STO e CN. Assim, é possível uma maior oxidação dos contaminantes, sendo que os buracos h^+ promovem a oxidação direta das moléculas de AM ou AML adsorvidas na superfície do fotocatalisador através da formação de radicais •OH, sendo estes radicais espécies com degradação mais evidente para oxidar moléculas dos contaminantes em solução.

Figura 33. Mecanismo proposto para aumento da fotoatividade por separação das cargas fotogeradas das heteroestruturas de STOCN sob irradiação de luz visível.



A Figura 34 mostra a adsorção das amostras sintetizadas que foram submetidas à avaliação da atividade fotocatalítica. A adsorção está relacionada à atividade de degradação dos contaminantes devido o processo de adsorção reter grupos hidroxilas, principais espécies ativas, e também moléculas do contaminante.

Os processos de adsorção e dessorção em sistemas aquosos dependem das propriedades do adsorvente, no caso o fotocatalisador, e do adsorbato – as moléculas de contaminante seja o corante AM ou a AML. Desta forma, a superfície do fotocatalisador possui sítios de adsorção, sendo que estes podem apresentar defeitos, tais como as vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio promovem maior oxidação ou redução e favorece os processos de adsorção sobre a superfície do fotocatalisador. Além disso, é importante compreender o processo de adsorção para relacionar às propriedades superficiais dos fotocatalisadores (MARQUES *et al.*, 2017; PAN *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2007; ZIOLLI; JARDIM, 1998).



Figura 34. Absorbância inicial das soluções AM (A) e AML (B) na presença das amostras sintetizadas após 12 horas de equilíbrio de adsorção sem interferência de luz.

A maior adsorção para amostra de STOCN-Mel99% em contato com AM (FIGURA 34 (A)) promove maior oxidação do contaminante, devido esta apresentar maior quantidade de CN e este contribuir também para uma maior adsorção de moléculas de AM.

Pode-se observar que o processo de adsorção apresentado na Figura 34, foi menos pronunciado em heteroestruturas em contato com a AML (FIGURA 34 (B)). Desta forma, supõe-se que outros processos, tais como a melhor separação de pares elétron-buraco e maior atividade fotocatalítica sejam mais relevantes, e devido a isso, a maior atividade fotocatalítica foi da amostra STOCN-Mel95%.

4.2.3. Conclusões parciais

A formação do semicondutor CN foi estabelecida nas associações conjuntas de acordo com a proporção em melamina utilizada em sua síntese. Nas sínteses conjuntas das amostras STOCN-MelX% quanto maior foi o percentual de melamina em relação ao STO, maior foi o rendimento para a formação de CN.

Na avaliação fotocatalítica das amostras sintetizadas sob radiação visível, as amostras STOCN-Mel99% e STOCN-Mel95% apresentaram maior desempenho na degradação de AM e AML, respectivamente.

Os valores de *band gap* observados para as heteroestruturas com valor em 2,7 para as amostras STOCN-MelX% (95%, 97% e 99%) indica a ampliação da faixa de absorção de energia do STO devido à presença de CN nas heteroestruturas.

4.3 Síntese das heteroestruturas pelo tratamento sonoquímico de STO e CN

Como descrito no tópico anterior, as sínteses das heteroestruturas com STO e CN foram bem sucedidas e apresentaram eficiência quando foram utilizadas proporções mais altas de melamina. Sendo assim, há uma proporção mínima necessária para se formar o CN juntamente com o STO pela metodologia descrita anteriormente. Desta forma, seria inviável a obtenção de heteroestruturas de STOCN com proporções intermediárias ou pequenas de CN.

Assim, visando à obtenção de heteroestruturas contendo STO e CN com outras proporções de seus constituintes, foi desenvolvido outro procedimento de síntese baseando-se na dispersão conjunta do STO e CN em solução aquosa com pH ajustado, onde as cargas dos dois materiais foram opostas. Após esta dispersão, os materiais foram submetidos a tratamento em ultrassom, sendo posteriormente secos em temperatura baixa (300 °C por 2h). A Figura 35 apresenta o gráfico dos potenciais Zeta medidos em diferentes valores de pH para as amostras STO e CN. Observou-se que os dois materiais, CN e STO, apresentaram cargas opostas em pH 5,1. Desta forma, em pH 5,1 ocorre atração entre as cargas superficiais opostas e indução à aglomeração durante a dispersão ultrassônica, com possível aumento de área superficial, favorecendo a aplicação em fotocatálise heterogênea, por exemplo.



Figura 35. Potencial Zeta em função do pH e ponto de carga zero (PZC) das amostras CN e STO.

As amostras STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% e os materiais puros, STO e CN, foram primeiramente caracterizados por DRX. A Figura 36 apresenta os padrões de difração obtidos para estas amostras. Os picos identificados para o STO indicam a formação de estrutura perovskita identificados pela ficha cristalográfica PDF 35-734. Os dois picos de CN em 13° e 27° foram identificados pela ficha JCPDS n° 87-1526 como característicos de estrutura grafítica. Os padrões apresentados pelas amostras associadas revelaram claramente a presença da fase CN para as proporções STOCN50% e STOCN85% devido ao pico com plano em (002), e também para a amostra STOCN15%. No entanto, devido à escala utilizada o pico em (002) não é perceptível para esta amostra. Para as três proporções de associação dos materiais STO e CN em 15%, 50% e 85% foi identificado um pico de baixa intensidade no plano (110) referente ao STO. Assim, é possível inferir que ocorreu boa dispersão de CN e de STO nestas amostras.



Figura 36. Padrões de difração para as amostras CN, STO, STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% obtidas por tratamento sonoquímico.

As amostras sintetizadas STO, CN e STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% foram caracterizadas por FTIR. Na Figura 37 são apresentados os espectros obtidos para estas amostras. Pode-se observar que as três amostras com diferentes proporções apresentaram bandas características de CN, indicando presença deste nos materiais sintetizados, confirmando os resultados obtidos por DRX.

Podem ser observadas para as amostras STOCN15%, STOCN50% e STOCN85%, bandas em 3600 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹, caracterizando a presença de grupos OH (PAVIA *et al.*, 2010). Nesta mesma banda mais evidente são mostrados estiramentos de ligação de N-H e NH₂ em 3100 cm⁻¹ e 1360 cm⁻¹, respectivamente para as 3 amostras (KUMAR *et al.*, 2014). Esta banda de 3600 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹ é mais evidente nas amostras STOCN50% e STOCN85% e menos evidente na amostra STOCN15%.

Na região de 1240 cm⁻¹ são identificadas ligações entre C-N e ligações C=N em 1640 cm⁻¹ para as 3 proporções estudadas (KUMAR *et al.*, 2014). A vibração de anéis de striazina é apresentada nas três proporções em 810 cm⁻¹, sendo esta característica da estrutura de CN grafítico (BOJDYS, 2009; KUMAR *et al.*, 2014). A banda referente a estiramento de ligação Ti-O identificadas na região de 500 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹ não são evidentes nas três proporções estudadas, somente para a amostra de STO.



Figura 37. Espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para as amostras CN, STO, STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% obtidas por tratamento sonoquímico.

As amostras STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% obtidas por tratamento sonoquímico e os materiais constituintes também foram submetidas à avaliação de suas

atividades fotocatalíticas sob radiação visível na degradação da AML. As Figuras 38 (A) e (B) apresentam o espectro de absorção para a amostra que apresentou maior fotoatividade – STOCN50% e as curvas de degradação para as amostras STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% em relação aos materiais constituintes (STO e CN), respectivamente.

Figura 38. Curvas de degradação sob radiação visível em AML: (A) Espectro de absorção da amostra

STOC95% em AML e (B) curvas de degradação em AML. 2,2 STOCN50% (B)Vis 1.0 Tempo (min.) (A) 2,0 Vis - Amilorida 0 1,8 Absorbância (unid. arbit.) 120 1,6 240 1,4 0,8 420 1,2 C,C 1,0 0,8 Amilorida 0,6 CN 0,6 STO 0,4 STOCN15% 0,2 STOCN50% 0,0 0,4 STOCN85% -0,2 100 300 400 Ó 200 500 260 270 280 290 300 310 250 320 Tempo (min.) Comprimento de onda (nm)

As curvas de degradação destas amostras mostram que as proporções STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% apresentaram maior degradação em relação aos constituintes STO e CN. A amostra de STOCN50% com a maior degradação em aproximadamente 60% da AML, observada através da redução da concentração.

A Tabela 10 apresenta as constantes cinéticas de reação para todas as amostras sintetizadas. Observa-se que as constantes para as proporções STOCN% (15%, 50% e 85%) foram maiores em relação as constantes para o STO e CN, confirmando os resultados observados pelas curvas de degradação. A amostra STOCN50% apresentou maior constante em 1,73 x 10^{-3} /min, sendo 2 vezes, aproximadamente, e 4 vezes maior em relação aos constituintes CN e STO, respectivamente.

 Tabela 10. Valores da constante de velocidade de reação (k) para as amostras obtidas por tratamento sonoquímico.

por diamiento sonogamieo.			
Amostras	AML		
	$k \ge 10^{-3} (min.^{-1})$		
AML	0,323		
CN	0,877		
STO	0,373		
STOCN15%	1,26		
STOCN50%	1,73		
STOCN85%	1,13		

O valor de k obtido para a amostra STOCN50% em 1,73 x 10^{-3} /min foi similar ao da amostra mais fotoativa sintetizada pelo método discutido na seção anterior, STOCN-Mel95% em 1,82 x 10^{-3} /min. Desse modo, pode-se supor que ocorre um efeito sinergístico pelas proporções sintetizadas por tratamento sonoquímico e este favoreceu uma maior fotoatividade em relação aos constituintes STO e CN. Este efeito pode ser similar ao discutido na Figura 33, no entanto, não foram realizadas medidas de *gap* por DRS para estas amostras, mas este método foi bem sucedido para a obtenção de heteroestruturas, ainda que de forma preliminar.

4.3.1 Conclusões parciais

A obtenção de heteroestruturas utilizando tratamento sonoquímico possibilitou a obtenção de materiais com picos referentes ao CN e STO observados pelos padrões obtidos por DRX. As curvas de degradação apresentadas para as amostras STOCN15%, STOCN50% e STOCN85% mostraram maior atividade fotocatalítica em relação ao STO e CN. O valor de k para a amostra mais fotoativa por tratamento sonoquímico é similar ao valor de k para a amostra mais fotoativa do método utilizado na seção 4.2, assim este tratamento se mostra satisfatório para a formação de materiais heteroestruturados.

4.4 Reuso dos fotocatalisadores sintetizados

Em processos de fotocatálise heterogênea uma importante propriedade para fotocatalisadores é que estes possibilitem o reuso após um processo fotocatalítico. Desta forma, um mesmo material poderia ser usado por diversos ciclos sem a necessidade de descarte e substituição após uma única utilização.

Neste sentido, foi feito um teste de reuso em dois ciclos de teste fotocatalítico para avaliar a eficiência das heteroestruturas sintetizadas. Para isto foram escolhidas as amostras que apresentaram melhor desempenho fotocatalítico pelos dois procedimentos experimentais na degradação da AML, sendo a amostra STOCN-Mel95% e a amostra STOCN50%. Os ensaios foram efetuados acompanhando-se a fotodegradação da AML após 240 minutos de irradiação em cada ciclo. A Figura 39 apresenta os resultados obtidos para as duas amostras obtidas por métodos de síntese diferentes.



Figura 39. Ciclos de reuso apresentados para as amostras: STOCN-Mel95% obtida pelo método de síntese tópico 3.2 e STOCN50% usando o método do tópico 3.3.

Como pode ser observado, os fotocatalisadores apresentaram atividade similar ou aumentada em relação ao primeiro ciclo de uso. Este aumento observado pode estar relacionado aos erros experimentais ou também à possibilidade de limpeza da superfície e maior adsorção de grupos OH que participam das reações redox, após o primeiro ciclo de uso.

Este resultado é extremamente importante, pois demonstra que os fotocatalisadores sintetizados, no mínimo, mantém a eficiência após o seu uso, o que evita a necessidade de substituição de material a cada ciclo do processo.

5 CONCLUSÃO

Os parâmetros de síntese dos materiais contendo STO, como a proporção molar e temperatura, foram definidos através das caracterizações e avaliação da atividade fotocatalítica em STO 1:2 a 550 °C. A proporção escolhida promoveu uma redução da fase espúria SrCO₃ e a temperatura evitou o crescimento elevado de cristais nas amostras. Para o CN, a temperatura de síntese em 550 °C apresentou maior fotoatividade e evitou a degradação de CN em temperaturas mais elevadas.

Nas sínteses conjuntas com STO formado e diferentes percentuais em melamina para a formação de CN, quanto maior o percentual em massa em melamina, maior foi o rendimento em CN nas proporções analisadas. A avaliação fotocatalítica destas amostras apresentou maior degradação para a amostra STOCN-Mel99% e STOCN-Mel95% de AM e AML, respectivamente, observadas através dos valores de k.

Os valores de *band gap* observados para as heteroestruturas em 2,7 confirmaram a ampliação da banda de absorção do STO para a região do visível para as amostras STOCN-MelX% (95%, 97% e 99%).

As amostras STOCN% (15%, 50% e 85%) obtidas por tratamento sonoquímico apresentaram fases referentes ao CN e STO. As curvas de degradação apresentadas para estas amostras mostraram maior atividade fotocatalítica em relação aos seus materiais constituintes. Houve uma similaridade entre os valores de k obtidos pelos dois procedimentos de síntese usados neste trabalho.

Assim, o procedimento apresentado para obtenção de heteroestruturas usando STO formado e diferentes porcentagens em melamina a 550 °C é mais apropriado quando são usadas quantidades mais elevadas em melamina com maior rendimento em CN. A obtenção de heteroestruturas por tratamento sonoquímico em temperatura a 300 °C mostrou-se eficiente em todas as proporções analisadas.

O teste de reuso apresentado para os fotocatalisadores mais fotoativos obtidos pelos dois procedimentos de sínteses de heteroestruturas foi importante devido a estes fotocatalisadores manterem eficiência mesmo após seu primeiro uso. Desta forma, a reutilização destes materiais na degradação de contaminantes viabiliza a aplicação em fotocatálise heterogênea na degradação de contaminantes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros trabalhos, pode-se mencionar:

- Sínteses de STO utilizando outros métodos de síntese, como o hidrotermal, por exemplo;

 Estudo de associação de outros tipos de heteroestruturas como TiO₂-CN ou de formação de multicomponentes como STO-CN-TiO₂;

-Aplicação real dos fotocatalisadores utilizando a luz solar na degradação de um tipo de contaminante;

- Realizar estudo de ressonância magnética nuclear ou cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas, com o intuito de conhecer os produtos formados pela degradação da amilorida.

7 REFERÊNCIAS

AFLAKI, M.; DAVAR, F. Syntesis, luminescence and photocatalyst properties of zircônia nanosheets by modifed Pechini metod. **Journal of Molecular Liquids**. v. 221, p. 1071-1079, 2016.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

ATKINS; P. W.; PAULA, J. de. Físico-Química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2.

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

BENOIT, R. **XPS: Xray Photoelectron Spectroscopy**. Disponível em: http://www.lasurface.com/xps/article.php. Acesso em: 11 ago de 2018.

BINIAK, S.; SZYMANSKI, G.; SIEDLEWSKI, J.; SWIATKOWSKI, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. **Carbono**. v. 35, n. 12, p. 1799-1810, 1997.

BLAKEMORE, J. S.; BARR, A. E.; GUNN, J. B.. Semiconductor circuit elements. **Report** on progress in Physics. v. 16, n. 1, p. 160, 1953.

BOJDYS, M. J. **On new allotropes and nanostructures of carbon nitrides**. 2009. 118 f. Dissertação (Doutorado em Ciências Naturais) – Faculadade de Matemática e Ciências Naturais, Universidade de Potsdam, Potsdam, 2009.

BYRNE, J.; DUNLOP, P.; HAMILTON, J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; POLO-LÓPEZ, I.; SHARMA, P.; VENNARD, A. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5574, 2015.

CALLISTER JR, W. D.. Ciência e engenharia de materiais. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CANU, G.; BUSCAGLIA, V. Hydrothermal synthesis of strontium titanate: thermodynamic considerations, morphology control and crystallisation mechanisms. **CrystEngComm**, v. 19, p. 3867-3891.

CAO, S.; LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. Advanced Materials, v. 27, n. 13, p. 2150-2176, 2015.

CARVALHO, R. G.. **Propriedades fotocatalítica e fotoluminescente de ZnO:SmX obtidos a partir das sínteses hidrotermal por micro-ondas e precursores poliméricos**. 2016. 100 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CHANG, R.. **Físico-química: para as ciências químicas e biológicas**. 3. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2008.

CHANG, C. –H.; SHEN, Y. –H. Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst. **Materials Letters**, v. 60, p. 129-132, 2006.

COSTA, M. G. S. **Caracterização estrutural de pós de SrTiO₃ puro e dopado com samário**. 2009. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

CULLITY, B. D. Elements of X-Ray diffraction. 3. ed. Reading, Massachussetts: Addison-Wesley, 1967.

DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. **X rays photoelectron spectroscopy**. Campinas: Faculdade de engenharia elétrica e computação – UNICAMP, 2000. Disponível em: http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XPS-ESCA.pdf. Acesso em: 11 ago de 2018. (Apostila).

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.

DEMENTJEV, A. P.; GRAAF, A. D.; SANDEN, M. C. M. V.; MASLAKOV, K. I; NAUMKIN, A. V.; SEROV, A. A. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Reference Data for Identifi cation of the C_3N_4 Phase in Carbon-Nitrogen Films. **Diamond and Related Material**. v. 9, p. 1904-1907, 2000.

DONG, G.; ZHANG, Y.; PAN, O.; QIU, J.. A fantastic graphitic carbon nitride $(g-C_3N_4)$ material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews**, v. 20, p. 33-50, 2014.

FINA, F.; CALLEAR, S. K.; CARINS, G. M.; IRVINE, J. T. S.. Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and neutron diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 7, p. 2612-2618, 2015.

GARCIA, L. M. P.. **Estudo da atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO₂/In₂O₃ obtidos por** *spin coating***. 2016. 80 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.**

GIAHI, M.; SAADAT, N. S.; TAGHAVI, H.; MESKINFAM, M. Synthesis and characterization of ZnO–TiO₂ nanopowders doped with fe via sol–gel method and their application in photocatalytic degradation of anionic surfactant. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 89, n. 13, p. 2432-2437, 2015.

GUTZ, I. G. R.; BACCARO, A. L. B. Fotoeletrocatálise em semicondutores: Dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**. v. 41. n. 3, p. 326-339, 2018.

HELLGREN, N.; HAASCH, R. T.; SCHMIDT, S.; HULTMAN, L.; PETROV, I. Interpretation of X-ray photoelectron spectra of carbon-nitride thin films: New insights from in situ XPS. **Carbono**, v. 108, p. 242-252, 2016. HORÁKOVÁ, M.; KLEMENTOVÁ, Š.; KŘÍŽ, P.; BALAKRISHNA, S. K.; ŠPATENKA, P.; GOLOVKO, O.; HÁJKOVÁ, P.; EXNAR, P. The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. **Surface and Coatings Technology**. v. 241, p. 154-158, 2014.

HU, Y.; TAN, O. K.; CAO, W.; ZHU, W. A low temperature nano-structured SrTiO₃ thick film oxygen gas sensor. **Ceramics International**, v. 30, p. 1819-1822, 2004.

KAMAT, P. V. Manipulation of charge transfer across semiconductor interface . A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design. **Journal Physics Chemistry Letters**. v. 3, p. 663, 2012.

KIM, K. J.; MOON, D.W.; PARK, C.J.; SIMONS, D.; GILLEN, G.; JIN, H.; KANG, H.J. Quantitative Surface Analysis of Fe-Ni Alloy Films by XPS, AES, and SIMS. **Surface Interface Analysis**. v. 39, n. 8, p. 665–673, 2007.

KITTEL, C.. Introdução à física do estado sólido. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KUMAR, S.; TONDA, S.; BARUAH, A.; KUMARB, B.; SHANKER, V. Synthesis of novel and stable $g-C_3N_4/N$ -doped SrTiO₃ hybrid nanocomposites with improved photocurrent and photocatalytic activity under visible light irradiation. Dalton Transactions, v. 43, n. 42, p. 16105-16114, 2014.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceramic Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

LI, Z.; GUO, K.; CHEN, X. Controllable synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbons for supercapacitor applications, **RSC Adv.** v. 7, p. 30521–30532, 2017.

LIMA, C. H. S. **Produção e caracterização de nanopartículas de BaTiO₃ através da rota sol-gel utilizando substâncias húmicas provenientes da água de rio**. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharias de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.

LIN, X.; XU, D.; ZHENG, J.; SONG, M.; CHE, G.; WANG, Y.; YANG, Y; LIU, C.; ZHAO, L.; CHANG, L. Graphitic carbon nitride quantum dots loaded on leaf-like InVO₄/BiVO₄ nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 688, Part B, p. 891-898, 2016.

LOPES, O. F.. Heterostructure formation of BiVO₄ with different bi compounds: role of the heterojunction on photocatalytic properties. 2016. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova,** v. 38, p. 106-117, 2015.

MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO_2 and Ag: TiO_2 thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 205-2012, 2009.

MAMBA, G.; MISHRA, A. K.. Graphitic carbon nitride $(g-C_3N_4)$ nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 198, p. 347-377, 2016.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatálise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561-571, 2017.

MARSCHALL, R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 2421-2440, 2014.

MELLO, H. A.; BIASI, R. S. Introdução à física dos semicondutores. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

MESQUITA, P. R. B. **Síntese via rota sonoquímica e caracterização de nanopartículas de sulfeto de bismuto**. 2012. 55 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 09, p. 1094-1110, 2017.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MOURÃO, H. A. J. L.; LOPES. O. F.; RIBEIRO, C.; MASTELARO, V. R. Rapid hydrothermal synthesis and pH-dependent photocatalysis of strontium titanate microspheres. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 651-657, 2015.

MUILENBERG, J. E. (Ed.). Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, 1979.

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

PAN, X; YANG, M-Q.; FU, X.; ZHANG, N.; XU, Y-J. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. **Nanoscale**. v.5, p. 3601–3614, 2013.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R. Introdução à espectroscopia. Cengage Learning, 2010.

PELS, J. R.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A.; ZHU, Q.; THOMAS, K. M. Evolution of Nitrogen Functionalities in Carbonaceous Materials during Pyrolysis. **Carbono**, v. 33, n. 11, p. 1641-1653, 1995.

PRAUS, P.; SVOBODA, L.; RITZ, M.; TROPPOV, I.; SIHOR, M.; KOCÍ, K. Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 193, p. 438-446, 2017.

RABUFFETTI, F. A.; STAIR, P. C.; POEPPELMEIER, K. R. Synthesis-Dependent Surface Acidity and Structure of SrTiO₃ Nanoparticles. **Journal Physical Chemistry C**, v. 114, p. 11056–11067, 2010.

RAPHAEL, E.; SILVA, M. N.; SZOSTAK, R.; SCHIAVON, M. A.; NOGUEIRA, A. F. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. **Química Nova**. v. 41, n. 1, p. 61-74, 2018.

ROGERS, B; ADAMS, J.; PENNATHUR, S.. Nanotechnology: Understanding small systems. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.

RUSSEL, J. B. Química Geral. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994. v.1.

SÁENZ-TREVIZO, A.; AMÉZAGA-MADRID, P.; PIZÁ-RUIZ, P.; ANTÚNEZ-FLORES, W.; MIKI-YOSHIDA, M. Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods. **Materials Research**, v. 19, 2016.

SAKATA, Y.; MIYOSHI, Y.; MAEDA, T.; ISHIKIRIYAMA, K.; YAMAZAK, Y.; IMAMURA, H.; HAM, Y.; HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; YAMAKATA, A.; DOMEN, K. Photocatalytic property of metal ion added SrTiO₃ to Overall H₂O splitting. **Applied Catalysis A: General**, v. 521, p. 227–232, 2016.

SETINC, T.; SPREITZER, M.; VENGUST, D.; JERMAN, I.; SUVOROV, D. Inherent defects in sol-precipitation/hydrothermally derived SrTiO₃ nanopowders. **Ceramics International**, v. 39, p. 6727–6734, 2013.

SIEDL, N.. BAUMANN, S. O.; ELSER, M. J.; DIWALD, O. Particle networks from powder mixtures: Generation of TiO_2 -SnO₂ heterojunctions via surface charge-induced heteroaggregation. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 116, p. 22967–22973, 2012.

SILVA, G. T. S. T.; CARVALHO, K. T.G.; LOPES, O. F.; GOMES, E. S.; MALAGUTTI, A. R.; MASTELARO, V. R.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Synthesis of ZnO nanoparticles assisted by N-sources and their application in the photodegradation of organic contaminants. **ChemCatChem Catalysis**, v. 9, n. 19, p. 3795-3804, 2017a.

SILVA, G. T. S. T.; CARVALHO, K. T. G.; LOPES, O. F.; RIBEIRO, C. *g*-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 216, p. 70-79, 2017b.

SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; BARRA, B. C.; MACEDO, W. D.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, C. M.; SENOS, A. M. O. R.; AMARAL, L.; LONGO, E. Photoluminescence of SrTiO₃: Influence of Particle Size and Morphology. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 11, p. 5671-5679, 2012.

SU, J.; ZHU, L.; GENG, P.; CHEN, G. Self-assembly graphitic carbon nitride quantum dots anchored on TiO₂ nanotube arrays: An efficient heterojunction for pollutants degradation under solar light. **Journal of Hazardous Materials,** v. 316, p. 159-168, 2016.

SURESHKUMAR, T.; THIRIPURANTHAGAN, S.; PASKALIS, S. M. K.; SAKTHIVEL KUMARAVEL, KANNAN, K., DEVARAJAN, A.. Synthesis, characterization and photodegradation activity of graphitic C₃N₄-SrTiO₃ nanocomposites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 425–439, 2018.

TAKASE, S. ; KUBO, C.; AONO, R.; SHIMIZU, Y. Sol-gel processing of Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ solid electrolyte thin films via polymeric complex precursor. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 79, n. 3, p. 564-572, 2016.

TOKODE, O.; PRABHU, R.; LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K. J. Controlled periodic illumination in semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 319-320, p. 96-106, 2016.

TONG, Z.; YANG, D.; XIAO, T.; TIAN, Y.; JIANG, Z. Biomimetic fabrication of g_{3N_4}/TiO_2 nanosheets with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation. **Chemical Engineering Journal**. v. 260, p. 117–125, 2015.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy. **Methods of soil analysis**. Part, v. 5, p. 367-385, 2008.

XU, S.; KUMAR, S.; LI, Y. A.; JIANG, N.; LEE, S.. Low-temperature synthesis of highly transparent carbon nitride thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, n. 6, p. L121, 2000.

WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X.. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5234-5244, 2014.

WANG, J.; HAO, D.; YE, J.; UMEZAWA, N. Determination of crystal structure of graphitic carbon nitride: Ab Initio evolutionary search and experimental validation. **Chemistry of Materials**, v. 29, p. 2694–2707, 2017.

WANG, P.; TANG, H.; AO, Y.; WANG, C.; HOU, J.; QIAN, J.; LI, Y. In-situ growth of Ag_3VO_4 nanoparticles onto BiOCl nanosheet to form a heterojunction photocatalyst with enhanced performance under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, Part B, p. 1-7, 2016.

WEN, J.; JUN, X.; XIAOBO, C.; XIN, L. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts, **Applied Surface Science**, v. 391, p. 72–123, 2017.

YAN, S. C.; LI, Z. S.; ZOU, Z. G.. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. **Langmuir**, v. 25, n. 17, p. 10397-10401, 2009.

YANG, D.; SUN, Y.; TONG, Z.; NAN, Y.; JIANG, Z.. Fabrication of bimodal-pore SrTiO₃ microspheres with excellent photocatalytic performance for Cr(VI) reduction under simulated sunlight. **Journal of Hazardous Materials**, v. 312, p. 45-54, 2016.

YE, S.; WANG, R.; WU, M. Z.; YUAN, Y. P.. A review on $g-C_3N_4$ for photocatalytic water splitting and CO_2 reduction. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 15-27, 2015.

YU, P. Y.; CARDONA, M. Fundamentals of semicondutors: physics and materials properties. 4. ed. USA: Springer, 2010.

ZHANG, R.; KALIAGUINE, S. Application of perovskites for automobile exhaust purification. In: GUNTHER, M. B. **Heterogeneous catalysis research progress**. New York: Nova Science Publishers, 2008. p. 1-79.

ZHENG, Y.; ZHENG, L.; ZHAN, Y.; LIN, X.; ZHENG, Q.; WEI, K. Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis. **Inorganic Chemistry**. v. 46, p. 6980-6986, 2007.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.