



Síntese, caracterização e aplicação fotocatalítica do BaSnO₃

Synthesis, characterization and photocatalytic application of BaSnO₃

Victoria Gabriela Benatto¹, Felipe de Almeida La Porta²

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais fotocatalíticos tem despertado interesse significativo nos últimos tempos como uma abordagem viável para combater a degradação ambiental. Este estudo tem como foco a variação da concentração de solventes na síntese de nanopartículas de BaSnO₃ sintetizadas pelo método solvotérmico para aplicações fotocatalíticas. Assim, a eficiência do fotocatalisador foi avaliada através da degradação do azul de metileno (AM). Os padrões de DRX mostram que essas amostras têm uma estrutura perovskita cúbica com diferentes graus de cristalinidade, variando o tamanho do cristalito de 11,73 a 5,95 nm. Além disso, o potencial zeta estudado sugere uma maior estabilidade das amostras com a mudança de concentração de solventes.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas; Perovskita; BaSnO₃.

ABSTRACT

The development of new photocatalytic materials has aroused significant interest in recent times as a viable approach to combat environmental degradation. This study focuses on the variation of solvent concentration in the synthesis of BaSnO₃ nanoparticles synthesized by the solvothermal method for photocatalytic applications. Thus, the efficiency of the photocatalyst was evaluated through the degradation of methylene blue (MB). The XRD patterns show that these samples have a cubic perovskite structure with different degrees of crystallinity, with the crystallite size varying from 11.73 to 5.95 nm. Furthermore, the zeta potential studied suggests greater stability of the samples with changing solvent concentrations.

KEYWORDS Nanoparticles; Perovskita; BaSnO₃.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a nanociência e a nanotecnologia têm desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento de materiais inovadores com propriedades surpreendentes. A necessidade de semicondutores de óxido metálico especialmente projetados leva ao desenvolvimento de óxidos ternários, cujas propriedades podem ser ajustadas variando suas composições e estrutura. (HABEEBA, 2019)

Entre esses óxidos ternários, o material semicondutor estannato de bário (BaSnO₃) foi considerado um excelente material para o uso de uma ampla variedade de dispositivos optoeletrônicos. Com sua estrutura cristalina perovskita cúbica, é um semicondutor do tipo-*n* que possui alta estabilidade térmica, mobilidade eletrônica, controlabilidade de dopagem e flexibilidade estrutural à temperatura ambiente. (ZHOU, 2001; Song, X, 2023) A redução de tamanho para a escala nanométrica traz consigo um conjunto de propriedades distintas em relação ao material em escala macroscópica. No caso do BaSnO₃, a diminuição do tamanho leva a um aumento significativo da área de superfície, o que resulta em uma maior reatividade química e uma melhoria nas propriedades de transporte de carga. (CERDÀ, 2002)

¹ Bolsista da Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. victoria.benatto@gmail. ID Lattes: 4294378922729343.

² Docente no Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: felipelaporta@utfpr.edu.br. ID Lattes: 9613088203057046.



O BaSnO₃ possui um grande potencial devido às suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas únicas, tornando-o um material promissor para aplicações em diversos campos, como eletrônica, armazenamento de energia, amplamente utilizado como fotocatalisador. (KIM, 2012; JOHN, 2017; SAHMI, 2018)

Neste trabalho, foram exploradas as propriedades do BaSnO₃, sua síntese e aplicações fotocatalíticas. Além disso, são abordados os recentes avanços na pesquisa desse material, incluindo a utilização de técnicas de caracterização como difração de raios-x, espelhamento dinâmico de luz, espectrometria UV-Visível.

METODOLOGIA

As nanopartículas de BaSnO₃ com a estrutura perovskita utilizados neste estudo foram sintetizados a partir de uma estratégia solvotérmica. Resumidamente, com base na estequiometria do produto, as concentrações do sistema de precursores de acetato de bário/ cloreto de estanho 1:1 foram dissolvidas em 80 mL de etileno glicol e água (variando a concentração dos solventes em cada amostra), com a adição NaOH até ajustar o pH em 12, sintetizadas por 480 minutos a 180° C. As nanopartículas de BaSnO₃ obtidas foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X (DRX) na faixa de 2θ de 20 a 80° a 0,02° s⁻¹. Por meio dos picos de DRX, o tamanho médio do cristalito, T, foi calculado pelo método de Scherrer (equação 1).

$$T = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

onde λ é definido como radiação CuKα, (λ = 1,5406 Å); θ é definido como ângulo de difração de Bragg, e β é definido como largura do pico na metade do máximo (FWHM) em radianos. (GUINIER, 1964)

A atividade fotocatalítica das nanopartículas de BaSnO₃ foram avaliadas neste estudo para a solução de corante azul de metileno (AM), degradada sob lâmpadas UVC (15W, G15T8/OF, OSRAM) com irradiação de 254 nm. Num procedimento típico, cerca de 10 mg do catalisador preparado foram dispersos em 14 mL de 10 mg/L de azul de metileno (AM). Em cada teste, a solução foi agitada continuamente por cerca de 20 minutos no escuro em temperatura ambiente para estabelecer um equilíbrio de adsorção-dessorção. Durante a irradiação UVC, 1 mL da solução foi coletado com intervalo de 30 minutos, por 2h. Estas soluções de corante AM coletadas durante os testes de degradação e depois foram analisadas à temperatura ambiente por um espectrômetro UV-Vis-NIR (Shimadzu) com faixa de 400-900nm, no modo de análise de absorbância, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 10mm e duas janelas polidas. A eficiência de fotodegradação dos catalisadores pode, em princípio, ser ajustadas através de cinética de reação de pseudo-primeira ordem (equação 2):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (2)$$

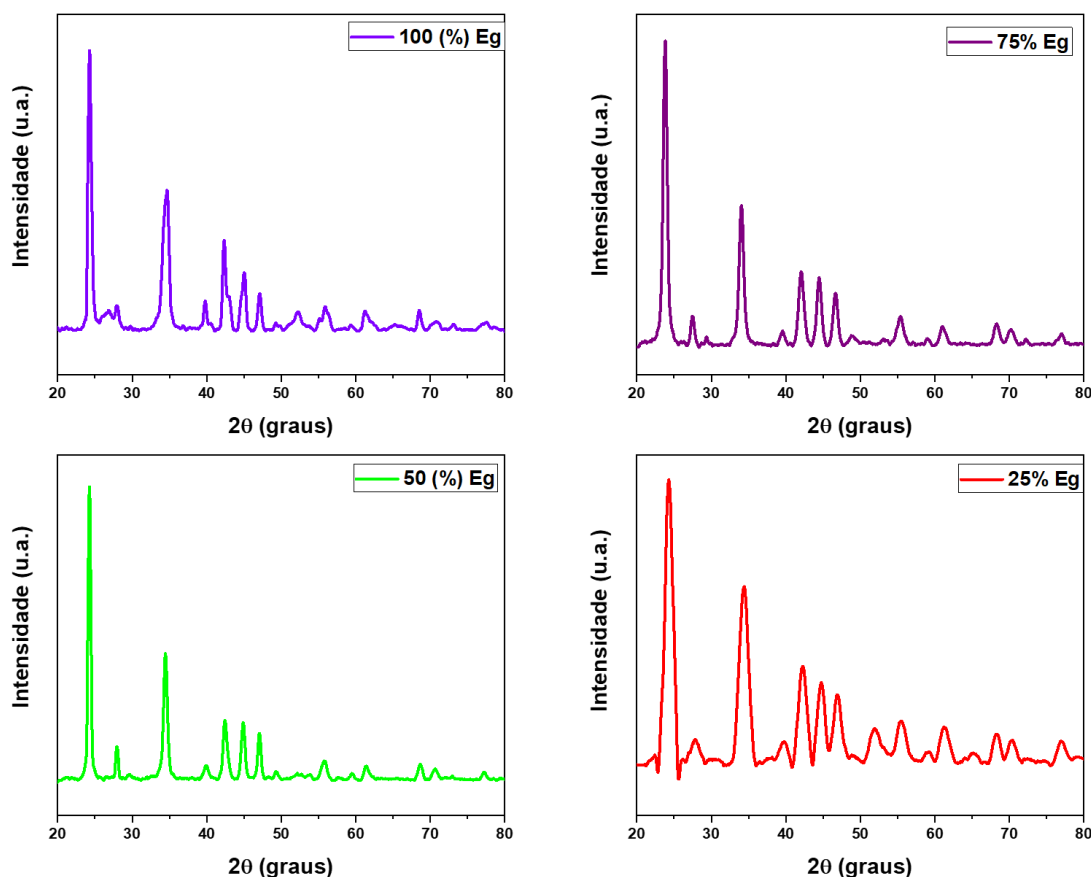


A análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi realizada utilizando um analisador de tamanho de partícula Litesizer 500 (ANTON PAAR), com comprimento de onda de laser de 658 nm, utilizando uma cubeta de quartzo de 12,5 x 15,5 x 45 mm³. Para estas medições, os pós (cerca de 0,0005g) foram dispersos em 1 mL de água.

RESULTADOS

A partir do padrão DRX mostrado na Figura 1, pode-se observar que as nanopartículas de BaSnO₃ têm uma estrutura perovskita cúbica, bem como um alto grau de cristalinidade a longo alcance, com picos bem definidos. Em particular, pode-se supor que essas amostras possuem a forma de cristais ortorrômbicos. Como resultado geral, essas análises sugerem que tais pós obtidos possuem tamanhos nanométricos.

Figura 1 – Padrões de DRX do BaSnO₃, em diferentes concentrações de solvente



Fonte: próprio autor (2023)

Assim, a partir desta perspectiva, analisando os picos obtidos e utilizando a equação de Scherrer, determinamos tamanho médio dos cristalitos para as amostras preparadas neste estudo, mostrados na Tabela 1.



Tabela 1 – Tamanho médio de cristalito obtido do BaSnO₃

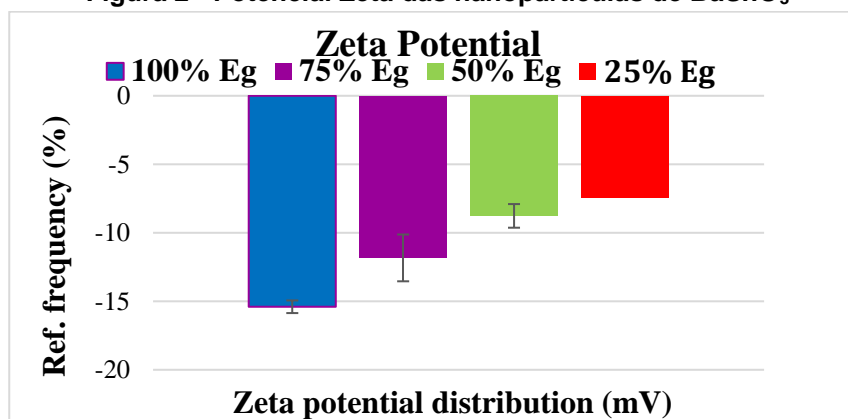
Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
100% Eg	11,73
75% Eg	10,17
50% Eg	8,77
25% Eg	5,95
-	-

Fonte: Próprio autor (2023)

A tabela 1 mostra os resultados obtidos de tamanho médio de cristalito do BaSnO₃, sintetizados pela rota solvotérmica. Pode-se observar um crescimento no tamanho do cristalito de acordo com mistura de solvente, sugerindo que o aumento da proporção de etilenoglicol com água traz o aumento do tamanho do cristalito.

O potencial zeta de nanopartículas de BaSnO₃ com concentrações variadas de solventes também foi medido no DLS, conforme mostrado na Figura 3, que é a característica de estabilidade do sistema, para nanopartículas em solução, detectando a mudança de frequência Doppler na luz espalhada por causa da partícula movimento. Os resultados obtidos indicam um aumento da concentração de etilenoglicol indica um aumento na estabilidade da dispersão do material.

Figura 2 - Potencial Zeta das nanopartículas de BaSnO₃

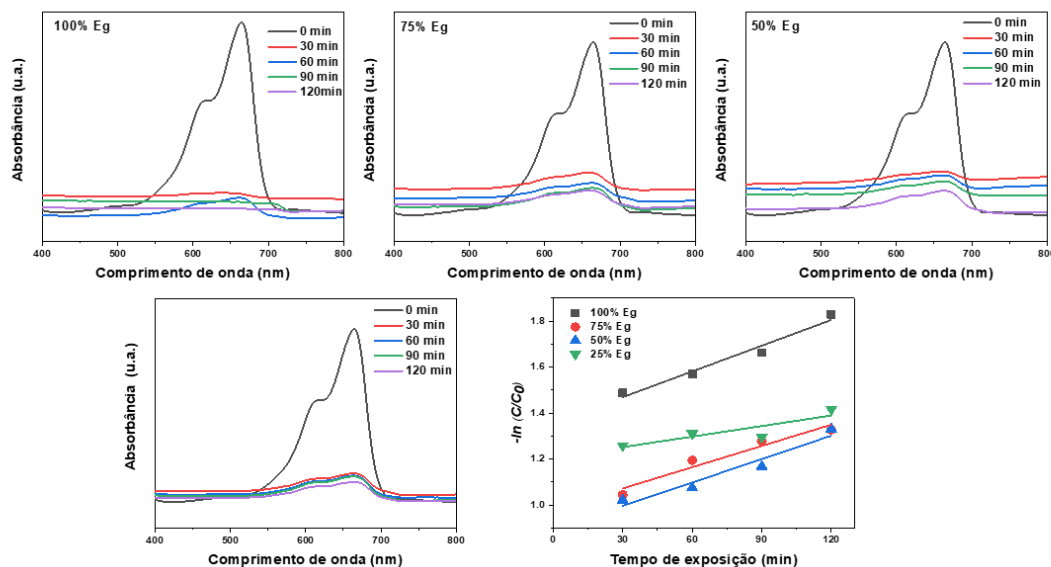


Fonte: Próprio autor (2023)

Também foi investigado as propriedades fotocatalíticas das amostras de BaSnO₃, a fim de degradar a solução aquosa de corante azul de metileno.



Figura 2 - espectros de absorção UV-Vis de soluções AM em vários tempos de irradiação na presença dos catalisadores; $\ln(C/C_0)$ vs. tempo de degradação



Fonte: Próprio autor (2023)

A figura 2 mostra a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, apresentando redução significativa em todas as amostras, com aproximadamente 84%, 76%, 74% e 73% de degradação, mostrando que as amostras de $BaSnO_3$ têm uma grande capacidade de absorção.

A partir da equação 2, foi possível calcular a constante cinética obtida a partir do desempenho fotocatalítico destas amostras de $BaSnO_3$. Como resultado, sendo k uma constante de velocidade, observamos que a amostra com 100% Eg é um fotocatalisador melhor ($k = 0,01367$) as demais amostras, apresentando constantes de velocidade de $k = 0,010095$, $k = 0,009578$ e $k = 0,01008$.

CONCLUSÃO

Nanopartículas de $BaSnO_3$ com diferentes graus de cristalinidade foram sintetizadas pelo método solvotérmico sob diferentes concentrações de solvente água/etilenoglicol. Verificou-se a partir dos padrões de DRX que as amostras apresentam estrutura perovskita cúbica, variando a faixa de tamanho do cristalito de 11,73 a 5,95 nm. As medidas DLS indicaram aumento na estabilidade das partículas e a análise de absorvância por UV-Vis mostrou o $BaSnO_3$ como material de grande desempenho fotocatalítico, degradando em até 84% o corante azul de metileno. No geral, os resultados mostram que a variação da concentração de solventes tem um impacto significativo na resposta fotocatalítica dessas amostras.



Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Fundação Araucária pelo financiamento, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela estrutura, e ao Laboratório Multiusuário – Campus Londrina.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

HABEEBA, K; MANJULAVALLI, T E; EZHILARASI GNANAKUMARI, D V; *et al.* Highly crystalline perovskite BaSnO₃ nanopowder synthesised using hydrothermal technique. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, p. 094004, 2019.

ZHOU, Z. G; TANG, Z. L; ZHANG, Z. T; *et al.* Perovskite oxide of PTCR ceramics as chemical sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 77, n. 1–2, p. 22–26, 2001.

SONG, Xiefei; WANG, Guangzhao; ZHOU, Li; *et al.* Oxide perovskite BaSnO₃: A promising high- temperature thermoelectric material for transparent conducting oxides, 2023.

KIM, Hyung Joon; KIM, Useong; KIM, Hoon Min; *et al.* High Mobility in a Stable Transparent Perovskite Oxide. **Applied Physics Express**, v. 5, n. 6, p. 061102, 2012.

JOHN, Jibi; MAHADEVAN PILLAI, V.P; THOMAS, Anitta Rose; *et al.* Synthesis, Structural and Morphological Property of BaSnO₃ Nanopowder Prepared by Solid State Ceramic Method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 195, p. 012007, 2017.

SAHMI, A.; LAIB, R.; OMEIRI, S.; *et al.* Photoelectrochemical properties of the perovskite BaSnO₃ synthesized by chemical route. Application to electro-photocatalytic mineralization of ibuprofen. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 364, p. 443–448, 2018.

CERDÀ, J; ARBIOL, J; DIAZ, R; *et al.* Synthesis of perovskite-type BaSnO₃ particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol–gel process. **Materials Letters**, v. 56, n. 3, p. 131–136, 2002.

GUINIER, A.; LORRAIN, Paul; LORRAIN, Dorothée Sainte-Marie; *et al.* X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. **Physics Today**, v. 17, n. 4, p. 70–72, 1964.