



SÍNTESE E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE BaTiO_3 COM COBRE PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE PONCEAU 4R

Wesley Q. Marques¹; Gabrielly G. S. Campos²; Mateus P. A. Fidelis¹; Fabiana Gomes²; Waléria Rodovalho²; Lidiaine M. Santos^{1,2}

¹Mestrado Profissional em Tecnologia, Gestão e Sustentabilidade, Instituto Federal de Goiás - Campus Goiânia

²Bacharelado em Química, Instituto Federal de Goiás - Campus Goiânia

lidiaine.santos@ifg.edu.br

Palavras-Chave: perovskita, sol-gel, tratamento de efluentes

Introdução

A contaminação de águas por corantes sintéticos representa um desafio ambiental, pois esses compostos podem apresentar elevada estabilidade química e baixa biodegradabilidade. Nesse contexto, processos oxidativos avançados baseados em fotocatalise heterogênea têm sido investigados como alternativa para a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso. O titanato de bário (BaTiO_3), material de estrutura perovskita, apresenta propriedades ferroelétricas e semicondutoras que o tornam promissor para aplicações fotocatalíticas. Entretanto, sua resposta óptica e a separação de cargas fotogeradas podem ser ajustadas por modificações superficiais com espécies metálicas. O cobre, por sua vez, pode contribuir para alterações nas propriedades ópticas e eletrônicas do semicondutor, influenciando a absorção de radiação e o desempenho em reações de degradação. Assim, este trabalho teve como objetivo sintetizar BaTiO_3 pelo método sol-gel, promover a fotodeposição de cobre em sua superfície e avaliar o efeito dessa modificação nas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e na degradação fotocatalítica do corante Ponceau 4R.

Material e Métodos

O BaTiO_3 foi sintetizado por rota sol-gel utilizando nitrato de bário [$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$] e isopropóxido de titânio como precursores, ácido cítrico como agente complexante e etilenoglicol como agente de polimerização. Inicialmente, o nitrato de bário foi dissolvido em água destilada sob agitação constante até completa solubilização. Em paralelo, o precursor de titânio foi adicionado ao etanol para formação da solução contendo Ti. Em seguida, adicionaram-se ácido cítrico e etilenoglicol, favorecendo a complexação dos cátions metálicos e a formação de uma rede polimérica homogênea. A solução resultante foi aquecida entre 80 e 90 °C, sob agitação, até a formação de gel transparente. O gel permaneceu em repouso por 24 h e foi seco em estufa a 120 °C durante a noite. O precursor seco foi submetido a pré-calcinação a 400 °C por 2 h e, posteriormente, à calcinação a 900 °C por 8 h, visando à formação da fase perovskita do BaTiO_3 .

A fotodeposição de cobre foi realizada por impregnação seguida de fotorredução. Para isso, utilizou-se $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como precursor de cobre, em quantidades previamente calculadas para obtenção de amostras com teores nominais de 0,5%, 2,0% e 3,0% de Cu. O BaTiO_3 foi disperso na solução contendo o precursor de cobre, mantido sob ultrassom e, em seguida, submetido à evaporação do solvente. Após secagem, as amostras foram irradiadas em reator fotocatalítico com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, sob agitação, para promover a fotorredução das espécies de cobre na superfície do BaTiO_3 . As amostras foram recuperadas, lavadas e secas em estufa.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A atividade fotocatalítica foi avaliada pela degradação do corante Ponceau 4R em solução aquosa, com concentração inicial de 31,5 mg L⁻¹. Em cada ensaio, foram utilizados 20 mg de fotocatalisador em 200 mL da solução do corante. O sistema permaneceu 40 min no escuro, para



avaliação do equilíbrio de adsorção, e 120 min sob irradiação UV. Alíquotas foram retiradas a cada 10 min e analisadas por espectrofotometria UV-Vis, acompanhando-se a absorbância em 508 nm por meio da razão Abs/Abs₀.

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR do BaTiO₃ puro e das amostras modificadas com cobre apresentaram perfis semelhantes, indicando que a matriz principal do BaTiO₃ foi mantida após o processo de fotodeposição. A região abaixo de aproximadamente 700 cm⁻¹ é atribuída às vibrações da rede inorgânica do BaTiO₃, associadas às ligações Ti-O e aos modos vibracionais dos octaedros TiO₆, característicos da estrutura do titanato de bário. A presença de bandas em regiões próximas de 1300 e 1600 cm⁻¹ pode estar relacionada a espécies superficiais e resíduos orgânicos adsorvidos, enquanto sinais entre 3200 e 3700 cm⁻¹ podem ser associados ao estiramento de grupos O-H de água adsorvida ou hidroxilas superficiais.

As análises de reflectância difusa no UV-Vis (DRS) mostraram que todas as amostras apresentaram absorção relacionada à transição eletrônica principal do BaTiO₃, situada na região próxima ao ultravioleta. Entretanto, as amostras modificadas superficialmente com cobre apresentaram diferenças no perfil óptico, principalmente em regiões de menor energia. A amostra com maior teor nominal de cobre, apresentou comportamento mais distinto em relação ao BaTiO₃ puro. Esses resultados sugerem que a presença de cobre fotodepositado influencia a absorção óptica do material, possivelmente pela formação de espécies superficiais de Cu e/ou óxidos de cobre. Contudo, os dados de DRS, de forma isolada, não permitem determinar a natureza química exata dessas espécies.

As imagens de MEV evidenciaram partículas com morfologia irregular e tendência à aglomeração para o BaTiO₃ puro e para as amostras modificadas. Foram observadas partículas de diferentes tamanhos, com superfície heterogênea e aspecto fragmentado. A fotodeposição de cobre, nas condições avaliadas, não promoveu alterações morfológicas intensas em escala micrométrica, indicando que a modificação ocorreu predominantemente na superfície do material, sem mudanças marcantes na organização geral das partículas.

Nos ensaios fotocatalíticos, a etapa inicial no escuro indicou variações discretas de Abs/Abs₀, atribuídas ao equilíbrio de adsorção entre o corante e a superfície dos fotocatalisadores. Após o início da irradiação UV, observou-se redução gradual da absorbância relativa do Ponceau 4R ao longo do tempo, confirmando a atividade fotocatalítica dos materiais. De modo geral, o BaTiO₃ puro apresentou a maior redução de Abs/Abs₀ no período avaliado. Entre as amostras modificadas, a formulação com 3,0% de Cu apresentou desempenho superior às amostras com menores teores nominais, enquanto a amostra com 0,5% de Cu apresentou menor redução relativa da absorbância. Esse comportamento indica que a fotodeposição de cobre alterou a resposta fotocatalítica do BaTiO₃, mas o efeito depende do teor de cobre e das espécies formadas na superfície.

Conclusões

O BaTiO₃ foi obtido por rota sol-gel e posteriormente modificado por fotodeposição de cobre em diferentes teores nominais. As caracterizações por FTIR indicaram a manutenção da matriz do BaTiO₃ após a modificação superficial, enquanto os resultados de DRS evidenciaram alterações no perfil óptico das amostras contendo cobre, especialmente para o maior teor nominal avaliado. As imagens de MEV mostraram partículas irregulares e aglomeradas, sem alterações morfológicas expressivas em escala micrométrica após a fotodeposição. Nos ensaios de degradação do Ponceau 4R sob radiação UV, todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica, com redução progressiva da absorbância relativa do corante. O desempenho variou em função do teor de cobre, indicando a necessidade de otimização das condições de fotodeposição e de complementação das análises para identificação das espécies superficiais responsáveis pela resposta fotocatalítica.



Agradecimentos

Ao IFG, ao Núcleo Integrado de Nanociência e Sustentabilidade - NINAS e aos laboratórios envolvidos pelo apoio à realização das sínteses, caracterizações e ensaios fotocatalíticos.

Referências

BASALEH, A. S.; MOHAMED, R. M. Synthesis and characterization of Cu-BaTiO₃ nanocomposite for atrazine remediation under visible-light radiation from wastewater. **Journal of Materials Research and Technology**, 9(6), 14094-14103, 2020.

DUONG, N. X.; BAE, J.-S.; JEON, J.; LIM, S. Y.; OH, S. H.; ULLAH, A.; SHEERAZ, M.; CHOI, J. S.; KO, J.-H.; YANG, S. M.; KIM, K.-H.; KIM, I. W.; AHN, C. W.; KIM, T. H. Polymorphic phase transition in BaTiO₃ by Ni doping. **Ceramics International**, 45, 16305-16310, 2019.

KRIMECH, F. Z.; SAYOURI, S. Structure and dielectric behavior of Cu-doped BaTiO₃ ceramics. **Materials Today: Proceedings**, 30, 909-917, 2020.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 9(23), 6814-6817, 2018.