



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CYNTHIA RIBEIRO GUIMARÃES

**ÓXIDOS A BASE DE $\text{Ca}(\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$ APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO
DOS CORANTES REMAZOL VERMELHO 133% E REMAZOL AMARELO
OURO**

**CAMPINA GRANDE
2019**

CYNTHIA RIBEIRO GUIMARÃES

**ÓXIDOS A BASE DE $\text{Ca}(\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$ APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO
DOS CORANTES REMAZOL VERMELHO 133% E REMAZOL AMARELO
OURO**

Trabalho de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mary Cristina Ferreira Alves

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Sayonara Eliziário Andrade

**CAMPINA GRANDE
2019**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

G963o Guimarães, Cynthia Ribeiro.
Oxidos a base de $\text{Ca}(\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$ aplicados na fotodegradação dos corantes remazol vermelho 133% e remazol amarelo ouro [manuscrito] / Cynthia Ribeiro Guimarães. - 2019.
103 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves , Departamento de Química - CCT."
"Coorientação: Profa. Dra. Sayonara Eliziário Andrade , UFPB - Universidade Federal da Paraíba"
1. Perovskitas. 2. Semicondutores. 3. Corantes. 4. Adsorção. I. Título

21. ed. CDD 660.284 235

CYNTHIA RIBEIRO GUIMARÃES

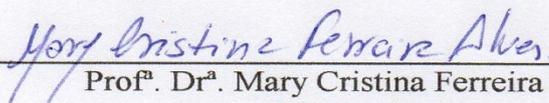
ÓXIDOS A BASE DE $\text{Ca}(\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$ APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DOS
CORANTES REMAZOL VERMELHO 133% E REMAZOL AMARELO OURO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química.

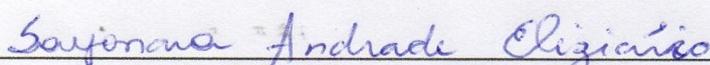
Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 31/07/2019.

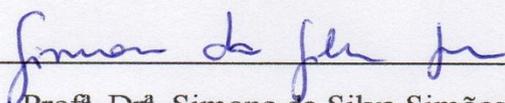
BANCA EXAMINADORA



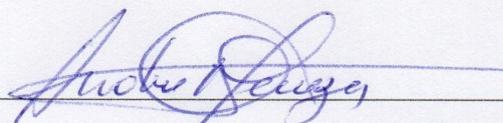
Prof.^a Dr.^a Mary Cristina Ferreira Alves
(Orientadora)



Prof.^a Dr.^a Sayonara Andrade Eliziário
(Co-orientadora)



Prof.^a Dr.^a Simone da Silva Simões – UEPB/PPGQ
(Membro interno)



Dr. André Luiz Menezes de Oliveira – UFPB
(Membro externo)

À Deus, pais e irmãos, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primordialmente, por todos os direcionamentos nesta jornada cheia de realizações conforme os planos dele na minha vida, tornando o sonho deste título realizado.

Aos meus pais, Patrícia e Carlos Alberto, pelos ensinamentos, apoio e cada conselho na jornada em que caminho, sendo sempre a minha fortaleza nos momentos duvidosos e de avanços.

Aos meus irmãos, Thiago e Priscylla (irmãzinha) por toda compreensão nos momentos ausentes, pelo apoio nos dias mais difíceis e nos dias de vitória, sempre me enchendo de alegria ao chegar depois de um dia exaustivo de pesquisa.

Aos meus avós, em especial a Voinha Tereza e Vô Jomar pela sabedoria do cotidiano passado.

À Prof^a. Dr^a. Mary Cristina por todos os direcionamentos nesta orientação que perdurou não só os dois anos de mestrado mais também os quatro anos de graduação, sempre acreditando e incentivando o crescimento na pesquisa, muito obrigado.

À Prof^a. Dr^a. Sayonara Elizário pelas colaborações nesta co-orientação.

Aos integrantes do grupo GQMN que fiz parte, tendo as discussões de artigos uma forma positiva de dialogar sobre a área de pesquisa, assim como a convivência laboratorial.

Aos professores do Programa da Pós-Graduação em Química da UEPB, em especial, Prof^a. Dr^a. Mary Cristina, Prof^a. Dr^a. Simone Simões, Prof. Dr. Juracy, Prof. Dr. Ricardo Olímpio e Prof. Dr. Germano Verás pelos conhecimentos passados para a minha formação profissional.

Aos funcionários da UEPB, em especial aos técnicos em laboratórios, por toda a presteza e auxílio quando solicito. Não irei mais reservar o equipamento, eu garanto! (risos)

Aos meus amigos e irmãos do coração, em especial a Rayssa Barbosa, Tanmires e Emersson André, Iranilma Maciel por todos os momentos de distração e suporte.

Ao PPGQ da UFPB pela presteza e colhimento no período em que estive por lá, em especial a Prof^a. Dr^a. Iêda Maria e Prof. Dr. Ary Maia, pelos ensinamentos passados, permitindo a oportunidade de adquirir experiência no LACOM. Bem como a Dr^a. Danniely Ribeiro, pelos direcionamentos neste laboratório, assim como a todos os integrantes deste laboratório.

Aos colegas de turma do PPQG-UEPB pelos momentos de auxílio durante os estudos para os componentes curriculares.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001".

Á todos que contribuíram direta ou indiretamente para que este sonho tenha sido realizado, MUITO OBRIGADO!

“Lembramos continuamente, diante de nosso Deus e Pai, o que vocês têm demonstrado: o trabalho que resulta da fé, o esforço motivado pelo amor e a perseverança proveniente da esperança em nosso Senhor Jesus Cristo”.

1 Ts 1, 3.

RESUMO

Perovskitas são estruturas cristalinas que apresentam fórmula geral ABO_3 , tendo a estrutura cúbica como a ideal, podendo haver variações geométricas de acordo com alguns parâmetros. Estes óxidos são reportadas na literatura devido as suas distintas propriedades químicas e físicas, proporcionando uma gama de aplicações tecnológicas. Dentre suas aplicações destacam-se materiais eletrônicos, magnéticos, refratários e como catalisadores em processos fotocatalíticos. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a substituição do cátion Sn^{4+} por Zr^{4+} nos óxidos $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$) obtido pelo método dos precursores poliméricos, assim como avaliar a influência do sal precursor de cálcio na obtenção destes óxidos. Foi avaliado a influência do sistema visando a otimização das propriedades fotocatalíticas destes materiais, para a descoloração do Remazol Amarelo Ouro (RNL) e Remazol Vermelho 133% (RV). Os óxidos foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos, a $700^\circ C$, sendo caracterizados através das técnicas Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopias Raman e de Absorção na Região do UV – Visível (Uv-Vis). Os resultados de DRX mostraram que os óxidos tem estrutura perovskita do tipo ortorrômbica, com o grupo espacial $Pbnm$ em $CaSnO_3$ e $Pnma$ para o $CaZrO_3$ com distorções ocasionadas pela a substituição no sítio B, para ambos os sistemas partindo dos distintos sais. Como ocorre a substituição de um cátion com raio iônico $0,69 \text{ \AA}$ (Sn^{4+}) por um cátion de raio iônico $0,79 \text{ \AA}$ (Zr^{4+}), as distorções nas regiões dos poliedros são provocadas pela competição simultânea dos cátions B nos sítios octaedros das estruturas. Em relação à influência dos sais precursores de cálcio na preparação das amostras, verifica-se modificação no volume da célula unitária, largura a meia altura refletindo no tamanho de cristalito. Foi observado maiores valores volume da célula unitária e tamanho do cristalito, para o sistema partindo do sal nitrato de cálcio. Nas amostras com maior porcentagem de Sn^{4+} , notou-se maior formação de carbonatos de cálcio e mudanças nos perfis dos espectros com a substituição dos cátions B no sistema. A Espectroscopia de absorção na Região UV-Vis, apresentou aumento na E_{gap} com a substituição do cátion, com resultados distintos em relação a variação da composição em relação ao tipo de sal precursor de partida, tendo o sistema com o sal precursor acetato de cálcio apresentou variação da E_{gap} direto de $3,28$ a $5,02$ eV e E_{gap} indireto $4,1$ a $5,63$ eV; e valores de *band gap* entre $3,4$ a $5,6$ eV –gap direto; e $3,79$ a $5,8$ eV para o *gap* indireto para as amostras obtidas partindo do sal precursor nitrato de cálcio. Em relação ao processo de descoloração de azos corantes, os materiais apresentaram resultados promissores, com 25 mg dos óxidos sob uma radiação UV-C por 6 horas, tendo o $CaSnO_3$ partindo do sal precursor acetato de cálcio apresentou a melhor eficiência para o RV ($75,7\%$) em 6 horas e para o RNL o $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$ partindo do sal precursor nitrato de cálcio o mais eficaz ($65,2\%$) em 6 horas. Dessa forma, a substituição dos cátions nos sítios octaedros e a variação do sal na síntese podem favorecer as propriedades fotocatalíticas dos materiais.

Palavras-chaves: Perovskitas, Semicondutores, Corantes, Adsorção.

ABSTRACT

Perovskites are crystalline structures that present general formula ABO_3 , having the cubic structure as the ideal, being possible present geometric variations according to some parameters. These oxides are structures reported in the literature because of their distinct chemical and physical properties, providing a range of technological applications. Among its applications, highlight electronic, magnetic, refractory materials and as catalysts in photocatalytic processes. The present work aims to evaluate the substitution of the Zr^{4+} by Sn^{4+} cation in the oxides $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ and $1,00$) obtained by the polymer precursors method, as well as how to evaluate the influence of calcium precursor salt in obtaining these oxides. The influence of the system aiming to optimize the photocatalytic properties of these materials for the discoloration of Remazol Yellow Gold (RNL) and Remazol Red 133% (RV) was evaluated. The oxides were obtained by the polymeric precursor method at $700^\circ C$ and were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Infrared (IR) Absorption Spectroscopy, Raman and UV Absorption Spectroscopy Visible (UV-Vis). The XRD results showed that the oxides have an orthorhombic perovskite structure, with the space group $Pbnm$ in $CaSnO_3$ and $Pnma$ for $CaZrO_3$ with distortions caused by substitution at site B, for both systems starting from the different salts. Since the replacement of a $0,69 \text{ \AA}$ (Sn^{4+}) ionic cation with a $0,79 \text{ \AA}$ (Zr^{4+}) ionic cation occurs, distortions in the octahedral are caused by simultaneous competition of the B cations at the octahedron sites of the structures. Regarding the influence of calcium precursor salts on sample preparation, there is a change in the unit cell volume, width at half height reflecting the size of the crystallite. Higher values of unit cell volume and crystallite size were observed for the system synthesized using calcium nitrate salt. Samples with higher Sn^{4+} percentage showed higher calcium carbonate formation and changes in spectra profiles with the replacement of B cations in the system. UV-Vis spectral are present showed an increase in E_{gap} with cation substitution, with different results regarding the variation of composition in relation to the type of starting precursor salt, and the system with the calcium acetate precursor salt E_{gap} direct from $3,28$ to $5,02$ eV and indirect E_{gap} $4,1$ to $5,63$ eV; and band gap values between $3,4$ to $5,6$ eV - direct gap; and $3,79$ to $5,8$ eV for the indirect gap for samples obtained from calcium nitrate precursor salt. Regarding the process of discoloration of dyes, the materials showed promising results, with 25 mg of oxides under UV-C radiation for 6 hours, and $CaSnO_3$ from the precursor calcium acetate salt showed the best efficiency for RV ($75,7\%$) in 6 hours and for the RNL $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$ starting from the most effective calcium nitrate precursor salt ($65,2\%$) in 6 hours. Thus, cation replacement at octahedron sites and salt variation in synthesis may favor photocatalytic properties of materials.

Keywords: Perovskites, Semiconductors, Dyes, Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da célula unitária da perovskita ideal para o BaTiO ₃	20
Figura 2 – Distorções Jahn Teller a) Octaedro distorcido; e b) desdobramento dos orbitais <i>d</i>	21
Figura 3 - Transições de geometrias da perovskita.....	23
Figura 4 - Estrutura ortorrômbica CaSnO ₃	24
Figura 5- Estrutura ortorrômbica do CaZrO ₃	25
Figura 6 - Representação esquemática do Método do Precursor Polimérico.....	29
Figura 7 - Representação dos estados eletrônicos para os metais, semicondutores e isolantes.....	35
Figura 8 - Mecanismo simplificado da Fotocatálise heterogênea.....	36
Figura 9 – a) Estrutura química do Remazol Vermelho 133% e b) Estrutura química do RNL.....	42
Figura 10- Fluxograma da síntese do sistema CaZr _x Sn _{1-x} O ₃ (x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00) pelo método dos precursores poliméricos.	46
Figura 11- Imagem do Fotoreator.....	50
Figura 12 - Valores de energia do <i>gap</i> direto e indireto do sistema CZS-A, em função da composição.....	68
Figura 13 - Valores de energia do <i>gap</i> direto e indireto sistema CZS-N, em função da composição.....	70

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Padrão de difração de raios-x para o (a) CS-A e (b) CS-N.....	51
Gráfico 2 - Padrão de difração de raios-x para (a) CZ25S75-A e (b) CZ25S75-N.....	52
Gráfico 3 - Padrão de difração de raios-x para (a) CZ50Z50-A e (b) CZ50Z50-N.....	53
Gráfico 4 - Padrão de difração de raios-x para (a) CZ75Z25-A e (b) CZ75Z25-N.....	53
Gráfico 5 - Padrão de difração de raios-x para (a) CZ-A e (b) CZ-N.....	54
Gráfico 6 - Padrão de difração de Raios - X do sistema CZS-A.....	55
Gráfico 7 - Padrão de difração de Raios - X do sistema CZS-N.....	56
Gráfico 8 - Cristalinidade relativa para o sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ em função do sal precursor e composição.....	59
Gráfico 9 - Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema a) CZS-A, b) CZS-N em função da composição.....	60
Gráfico 10 - Espectros Raman do sistema a) CZS-A, b) CZS-N em função da composição.....	63
Gráfico 11 - Espectros Raman para CS-A e CS-N na região de 100 a 800 cm^{-1}	66
Gráfico 12 - Espectros de absorção na região do ultravioleta visível para o sistema CZS-A, em função da composição.....	67
Gráfico 13 - Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível para o sistema CZS-N, em função da composição.....	69
Gráfico 14 - Porcentagem de descoloração para o RV para 520 nm e RNL em 412 nm	71
Gráfico 15- Porcentagem de descoloração para o RV diante os semicondutores CZS-A.....	73
Gráfico 16 - Porcentagem de descoloração para o RV diante os semicondutores CZS-N.....	73
Gráfico 17 - Porcentagem de descoloração para o RNL diante os semicondutores CZS-A.....	75
Gráfico 18 - Porcentagem de descoloração para o RNL diante os semicondutores CZS-N.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos de síntese do CaZrO_3 e CaSnO_3	32
Tabela 2 – Tipos de corantes sintéticos com os grupos cromóforos.....	41
Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese do sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$	43
Tabela 4 – Decodificação das amostras para o sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ (x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00).....	44
Tabela 5 - Dados experimentais das células unitárias para os sistemas CZS-A e CZS-N	57
Tabela 6 – Dados de FWHM e TC para os sistemas CZS-A e CZS-N.....	58
Tabela 7 - Frequências (cm^{-1}) das bandas de absorção do Raman e designações para as amostras CZS-A	63
Tabela 8 - Frequências (cm^{-1}) das bandas de absorção do Raman e designações para as amostras CZS-N	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Análise de área de superfície por isotermas Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de Raios – X
E_{gap}	Energia de <i>gap</i>
$E_{gap}(d)$	Energia de <i>gap</i> direto
$E_{gap}(i)$	Energia de <i>gap</i> indireto
FHWM	Largura Meia Altura (Full Width at Half Maximum)
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração (International Centre for Diffraction Data)
LACOM	Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais
RNL	Remazol Amarelo Ouro
RV	Remazol Vermelho 133%
TC	Tamanho de Cristalito

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos.....	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1	Perovskitas	19
3.2	Zirconatos e estannatos de cálcio	22
3.2.1	<i>CaSnO₃ e CaZrO₃ modificadas</i>	25
3.3	Síntese de perovskita	27
3.3.1	<i>Método dos Precursores Poliméricos</i>	28
3.4	Influência dos sais precursores nas perovskitas puras e modificadas.....	30
3.5	Propriedades e aplicações das perovskitas.....	32
3.6	Fotocatálise heterogênea	33
3.6.1	<i>Adsorção</i>	38
3.7	Corantes	39
4	METODOLOGIA	43
4.1	Síntese de CaZr _x Sn _{1-x} O ₃	43
4.2	Caracterizações da estrutura	47
4.2.1	<i>Difração de Raios X</i>	47
4.2.1.1	<i>Parâmetros de rede</i>	47
4.2.1.2	<i>Tamanho médio de cristalito</i>	47
4.2.1.3	<i>Cristalinidade relativa</i>	48
4.2.2	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</i>	49
4.2.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	49
4.2.4	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível</i>	49
4.3	Testes fotocatalíticos.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Difração de raios x.....	51
5.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	60
5.3	Espectroscopia Raman.....	62
5.4	Espectroscopia de absorção na região do Uv-Visível.....	67
5.5	Testes fotocatalíticos.....	71

6	CONCLUSÃO	77
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS PARA O SISTEMA CZS-A	94
	APÊNDICE B– ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS PARA O SISTEMA CZS-N.....	95
	APÊNDICE C – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV-VIS DO CORANTE A) REMAZOL VERMELHO 133% E B) REMAZOL AMARELO OURO A 5 PPM;	96
	APÊNDICE D - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-A PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE REMAZOL VERMELHO 133%.....	96
	APÊNDICE E - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-N PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE REMAZOL VERMELHO 133%.....	97
	APÊNDICE F - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-A PARA OS TESTES FOTOCATALÍTICOS DO REMAZOL VERMELHO 133%	98
	APÊNDICE G - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-N PARA OS TESTES FOTOCATALÍTICOS DO REMAZOL VERMELHO 133%	99
	APÊNDICE H – ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-A PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE REMAZOL AMARELO OURO.....	100
	APÊNDICE I – ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-N PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE REMAZOL AMARELO OURO.....	101
	APÊNDICE J – ESPECTROS DE DE UV-VIS PARA CORANTES SEM RADIAÇÃO	101
	APÊNDICE K - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-A PARA OS TESTES FOTOCATALÍTICOS DO REMAZOL AMARELO OURO	102
	APÊNDICE L - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-N PARA OS TESTES FOTOCATALÍTICOS DO REMAZOL AMARELO OURO	103

1 INTRODUÇÃO

O processo de tingimento para fins têxteis é realizado há vários milênios, com as primeiras fibras coloridas encontradas com 30.000 anos de idade em arquipélagos (SHAHID et al., 2019). O setor têxtil atualmente é responsável por 15% do consumo industrial de água, com 20% das cargas dos corantes liberado durante os processos de tingimento (SILVA et al., 2012). Desta forma, gera uma alta carga de resíduos poluentes carregados de corantes, oriundos dos processos de tingimento de suas peças, tendo os resíduos a capacidade de gerar danos aos seres vivos devido a estrutura complexa dos corantes (AGUILAR et al., 2017; KHATRI *et al.*, 2015; XU et al., 2017). Desta forma, a necessidade de diminuir os danos gerados por estes poluentes é um atrativo para a resolução desta problemática, tendo os tratamentos químicos, físicos e biológicos reportados para a degradação de corantes (LIANG *et al.*, 2018).

Nos tratamentos químicos a fotocatalise heterogênea é um tipo de Processo Oxidativos Avançados (POA's) que vêm apresentando destaque na literatura, devido a sua capacidade de degradar os corantes têxteis (HOSEINI *et al.*, 2017).

As perovskitas são estruturas cristalinas que são reportadas na literatura devido as suas propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, elasticidade, dielétricas e magnéticas, com aplicações tecnológicas em cerâmicas, fotovoltaicas e fotocatalíticas (AKGENC *et al.*, 2018; RAMADASS, 1978; XUE *et al.*, 2018). Com resultados na fotodegradação de corantes orgânicos, oriundos do setor têxtil, no processo de fotocatalise heterogênea, (LUCENA *et al.*, 2017) devido a baixa energia de *band gap* no SrTiO₃ (XIAN *et al.*, 2011). Em relação aos corantes sintéticos, as perovskitas evidenciam resultados satisfatórios para a degradação dos corantes com distintas classes, com os do grupo azo os mais investigados, uma vez que são bastante utilizados no setor têxtil devido a sua maior fixação nas fibras, estabilidade fotolítica e a resistência à quantidade de agentes oxidantes (LIU *et al.*, 2017a).

Estas estruturas cristalinas com fórmula ABO₃ apresentam como característica a geometria ideal cúbica de grupo espacial *Pm3m* (CHEN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2008; SILVA, 2016). Com uma rede tridimensional formado por octaedros BO₆, com o cátion A, localizado no centro do cubo, ocupando um dodecaedro, que por sua vez é ligado por 8 octaedros BO₆ (ARTINI *et al.*, 2016; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009). O tamanho dos íons A e B e a possibilidade de acomodar cátions nos sítios octaedros, mas também nos dodecaedros, proporcionando distorções nas estruturas cristalinas, como as

distorções Jahn Teller. Na qual ocorre devido à degenerescência do orbital do cátion, e que causam a instabilidade estrutural em um sistema poliatômico, se manifestando em diversas propriedades de materiais. Assim, a otimização das propriedades das perovskitas pode ser obtida por diversos fatores relacionados a sua síntese, incluindo a substituição de cátions na estrutura ou mesmo a dopagem dos sistemas, que modificam a estabilidade cristalográfica dos mesmos. (LAZARO, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2019; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009; WANDERLEY *et al.*, 2013).

Dentre os grupos das perovskitas, os zirconatos ($AZrO_3$) e estannatos ($ASnO_3$) podem ou não ser modificados, assim podem apresentar dois cátions ocupando o mesmo sítio (octaedro e/ou dodecaedro) com diferentes dinâmicas da rede cristalina. Desta forma, estes grupos são bastante estudados, por conta das diversas possibilidades de substituintes nos sítios A, B, nos quais podem apresentar cátions ocupando o mesmo sítio. Os compostos de zirconatos e estannatos, como o $BaZrO_3$, exibem uma ampla variedade de propriedades físicas e químicas, tais como supercondutores de altas temperaturas e para a indústria refratária (CHAROONSUK *et al.*, 2015), propriedades dielétricas com aplicações potenciais em óxidos condutores transparentes, para $CaSnO_3$ (RIZA *et al.*, 2016). Ou ainda como dispositivos eletrônicos, sensores químicos, baterias de lítio, sensores de umidade (KUNG; LIN; LIN, 2011; MOREIRA *et al.*, 2015; STOCH *et al.*, 2012), propriedades catalisadoras na síntese do biodiesel (KESIĆ *et al.*, 2016) e como materiais fotocatalisadores (SALES *et al.*, 2014), em compostos como o $CaSnO_3$ e $CaZrO_3$.

Diferentes métodos de sínteses têm sido aplicados para a obtenção de compostos do tipo perovskitas, dentre eles os mais reportados são: o sol-gel (HOSEINI *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2016), co-precipitação (MOSHTAGHI; GHOLAMREZAEI; SALAVATI NIASARI, 2017; SHEU *et al.*, 2017), solvotermal (XIE *et al.*, 2018; ZHAI *et al.*, 2018), hidrotermal (WANG *et al.*, 2018a), hidrotermal assistida por micro-ondas (JR. *et al.*, 2018; MAGALHÃES *et al.*, 2017), reação no estado-sólido (BRADHA *et al.*, 2017; GORDO *et al.*, 2015) e precursores poliméricos (ALVES *et al.*, 2013; LUCENA *et al.*, 2017). Cada método apresenta a sua particularidade, sendo o método do precursor polimérico de grande potencialidade devido suas diversas vantagens, como: baixa temperatura durante a rota sintética e para obter materiais com alta pureza; baixo custo dos precursores utilizados; homogeneidade química na escala molecular de vários componentes; controle da estequiometria em sistemas complexos e área superficial elevada (TU, 2011; TSUYUMOTO, 2010).

O zirconato de cálcio (CaZrO_3) e estanho de cálcio (CaSnO_3) obtidos pelo método baseado nos precursores poliméricos, foram reportados na literatura, apresentando resultados satisfatórios para aplicação como sensor de umidade e como semicondutor fotocatalítico, respectivamente (ANDRÉ *et al.*, 2014; LUCENA *et al.*, 2017). A obtenção do sistema modificado $\text{Ca}(\text{Sn}_y, \text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ foi obtida por reação no estado sólido e é reportada por Tarrida e colaboradores (2009).

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo o estudo de óxidos mistos no sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ pelo método dos precursores polimérico, visando avaliar a influência da substituição do cátion Sn^{4+} por Zr^{4+} e dos diferentes sais precursores nas propriedades fotocatalíticas dos materiais na fotodegradação de corantes têxteis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a influência das composições e dos sais precursores no sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$) pelo método dos precursores poliméricos visando as propriedades fotocatalíticas destes materiais.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os óxidos no sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$) pelo método dos precursores poliméricos;
- Comparar a influência do sal precursor na obtenção do sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$, avaliando os parâmetros estruturais do material cristalino;
- Avaliar o efeito da substituição dos cátions formadores de rede, Sn^{4+} pelo Zr^{4+} , na estrutura dos óxidos puros e modificados;
- Realizar testes fotocatalíticos utilizando os corantes sintéticos, Remazol Amarelo Ouro - RNL e Remazol Vermelho 133% (RV), na presença dos fotocatalisadores obtidos;
- Identificar a influência das distorções estruturais no valor do *band gap* e na atividade catalítica desses materiais;
- Testar a atividade adsorptiva dos corantes RNL e Remazol vermelho para com os materiais obtidos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Perovskitas

Compostos do tipo perovskitas de fórmula genérica ABX_3 , onde X é um ânion que pode ser um haleto, oxigênio, nitretos e sulfetos, com A e B são cátions metálicos (RIZWAN *et al.*, 2019). Estas estruturas foram assim nomeadas em homenagem ao russo *Lev Alexeievich Perovsky* por Gustav Rose, químico e mineralogista, que descobriu o $CaTiO_3$ em 1839. A partir desse momento, o nome *perovskita* foi aplicado para vários compostos naturais e/ou sintéticos que apresentam estrutura e estequiometria equivalente a ABX_3 (FENG *et al.*, 2008; SILVA, 2015, 2008).

Os óxidos do tipo perovskita apresentam fórmula ABO_3 , onde A é um metal alcalino, alcalino-terroso ou lantanídeo com número de coordenação 12 e B um cátion de metal transição $3d$, $4d$ e $5d$, com número de coordenação 6. A estrutura perovskita pode ser encontrada com algumas simetrias de rede, tais como cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclínica. A estrutura cúbica ideal (Figura 1), pertence ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, tendo os cátions A e B referente ao grupo O_h e os ânions (O^{2-}) pertencerem a simetria D_{4h} (CHEN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2008; ISLAM; RONDINELLI; SPANIER, 2013; RIZWAN *et al.*, 2019; SILVA, 2015).

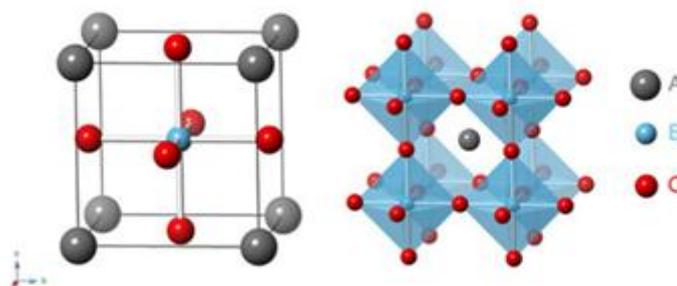
O cátion metálico A está localizado entre oito unidades BO_6 e pode apresentar mudanças de variação de cargas, podendo ser monovalente, bivalente ou trivalente. O cátion B está estabilizado em um sítio octaédrico compartilhado com seis ânions O^{2-} , sendo os octaedros BO_6 , os responsáveis por formar a rede. Estes octaedros expandem e contraem a fim de compensar as proporções iônicas de tamanhos não ideais. O sítio B, comumente ocupado por um metal de transição que, dependendo do tamanho do cátion pode causar distorções que influenciam na atividade catalítica da perovskita (ARTINI *et al.*, 2016; GRABOWSKA, 2016; MIAO *et al.*, 2019; MOURA *et al.*, 2010; RAPHAEL *et al.*, 2018; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009; VASALA; KARPPINEN, 2015; WANDERLEY *et al.*, 2013).

As rotações dos octaedros de oxigênio têm impacto direto na estrutura e, portanto, alteram os dipolos e as estruturas de bandas eletrônicas, influenciando no comportamento dos portadores de carga fotogerados, em todo processo de fotocatalise. Isto acontece devido as rotações octaédricas modificarem o comprimento da ligação B-O e o ângulo B - O - B devido ao deslocamento dos íons de oxigênio das bordas da

estrutura da perovskita cúbica. Vale ressaltar que a composição química irá influenciar na variação de orbitais com distintas energias (HOSSAIN; ROY; SAKTHIPANDI, 2019; KUMAR *et al.*, 2017).

As distorções estruturais que ocorrem nas perovskitas do tipo ABO_3 consistem no deslocamento do cátion, produzindo inclinação no octaedro (BO_6). Assim, mediante distintas possibilidades de combinações de metais para formar as estruturas perovskitas, é que ocorrem as modificações na estrutura cristalina do óxido (TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009; WANDERLEY *et al.*, 2013).

Figura 1 – Representação da célula unitária da perovskita ideal para o $BaTiO_3$



Fonte: PETROVIC; BOBIC, 2018

A energia eletrostática decorrente das posições ocupadas pelos cátions A e B, interfere na estabilidade estrutural. Desta forma, quando o cátion B ocupa os sítios octaedros, associado a neutralidade das cargas dos cátions em relação aos ânions, ocorrerá as mudanças estruturais, como o efeito Jahn Teller (DOS SANTOS, 2017).

Quando ocorre a substituição de cátions orgânicos por inorgânicos a estabilidade térmica das perovskitas é melhorada. Todavia, acredita-se que uma combinação distinta de entre os cátions e haletos irá proporcionar uma maior estabilidade térmica e estrutural à estrutura da perovskita (QIN; DONG; WANG, 2019).

Células solares de perovskitas (PSC, do inglês *Perovskite Solar Cells*), oriundas de haletos orgânico-inorgânicos, apresentam instabilidade em relação a umidade e oxigênio, radiação UV, processo de dissolução (solventes, solutos, aditivos) e temperatura. Apresentando eficiências altas (>20%), surgindo estudos para aperfeiçoar a estabilidade (RAPHAEL *et al.*, 2018).

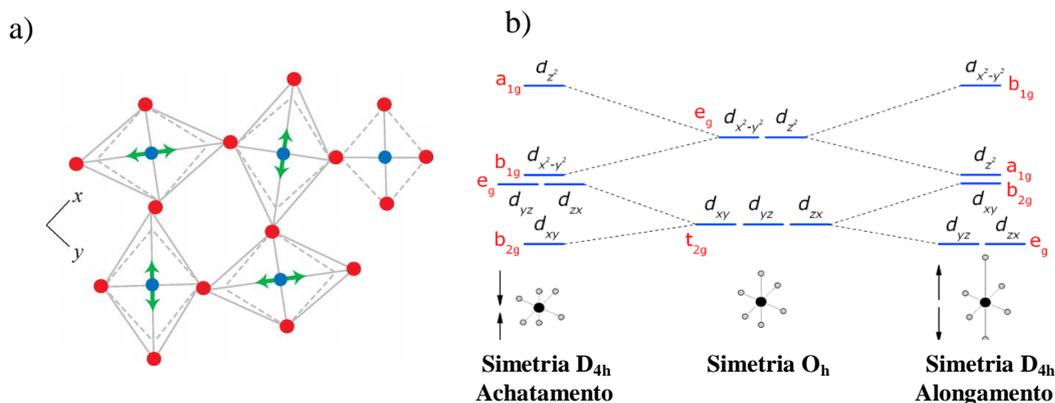
Estas distorções podem estar relacionadas a três aspectos: (1) a distorção do comprimento da ligação BO_6 ; (2) substituição do cátion B e (3) a inclinação dos octaedros. Tendo os dois primeiros fatores relacionados ao efeito Jahn Teller, em

virtude da instabilidade eletrônica que pode ocorrer no sítio, em relação ao íon (DEPIANTI, 2013). Essa instabilidade está relacionada a capacidade do elétron de ocupar dois ou mais orbitais ao mesmo tempo, ocorrendo a quebra de degenerescência do orbital, consequentemente as distorção dos octaedros, para que ocorra uma maior estabilidade energética (PIMENTEL *et al.*, 2019).

O controle das propriedades macroscópicas das estruturas perovskitas pode ser obtido a partir do conhecimento da estrutura atômica dos cátions e seus substituintes, das propriedades de superfície desses materiais e da estequiometria dos sistemas e vacâncias presentes. De acordo com a literatura, os espalhamentos Raman fornecem a assinatura a curto alcance das estruturas cristalinas (SOUSA *et al.*, 2015), devido aos modos vibracionais, estando relacionados a carga eletrônica, spin, dipolo dos óxidos complexos, bem como aos graus de liberdade das estruturas cristalinas (ISLAM; RONDINELLI; SPANIER, 2013; VARIGNON *et al.*, 2015).

Os modos de mais alta frequência, ou seja, os modos suaves simétricos e assimétricos podem atenuar as transições eletrônicas. Dessa forma o monitoramento dos modos vibracionais pelo Raman associados as distorções dos modos de alongamento no octaedro é um indicativo do ordenamento do isolador de metal nas transições de cargas nas perovskitas (ISLAM; RONDINELLI; SPANIER, 2013). As distorções Jahn-Teller podem ser mais complexas devido a deformação no octaedro tendo em vista que uma deformação no octaedro irá afetar o octaedro vizinho. Desta forma, se um octaedro se alonga, o seu vizinho irá achatar na mesma direção (Figura 2-a), sendo este o efeito cooperativo Jahn-Teller, no qual leva a estrutura para uma de menor simetria, porém de menor nível energético (Figura 2-b) (LAZARO, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2019).

Figura 2 – Distorções Jahn Teller a) Octaedro distorcido; e b) desdobramento dos orbitais d



Fonte: Adaptado de (PIMENTEL *et al.*, 2019; WELLS; SARTBAEVA, 2012)

Para que as estruturas perovskitas sejam consideradas estáveis, deve haver um equilíbrio entre os valores dos seus íons. As diferenças entre os raios dos dois cátions influenciam diretamente nestas distorções. Para esta análise, a estabilidade cristalográfica da perovskita pode ser estimada através do fator de tolerância (t), uma proposta empírica por Goldschmidt, (Equação 1) e pelo fator octaédrico (Equação 2), para relacionar as dimensões destas estruturas (KONG *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018; PETROVIC; BOBIC, 2018).

$$t = \frac{r_A + r_O}{2 r_B + r_O} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\mu (\mu = r_B / r_O) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: r_A , r_B e r_O são os raios dos cátions A e B, e O do ânion, respectivamente. Os valores para t variam podendo prever algumas estruturas obtidas e propriedades. Para valores de $0,95 < t < 1,0$ e $0,44 < \mu < 0,90$, há um indicativo que a estrutura será cúbica; valores mais baixos de t resultam em uma estrutura menos simétrica tetragonal ou ortorrômbica; para $0,75 < t \leq 0,95$ os compostos podem não apresentar a propriedade ferroelétrica com as distorções estruturais; já para $t \geq 1,0$ são estruturas ferroelétricas a depender do grupo espacial, e $t \leq 0,75$ os compostos não cristalizam na estrutura perovskitas, mas na estrutura ilmenita (KONG *et al.*, 2018). O fator de tolerância e o parâmetro da célula da perovskita estão relacionados à simetria da perovskita que afetam significativamente as propriedades dielétricas (SEBASTIAN, 2008).

A organização estrutural das perovskitas ABO_3 , pode acomodar mais de um cátion nos sítios A e/ou B, ocasionando uma substituição parcial no sítio desejado, sendo um método adequado para adaptar as propriedades das perovskitas compostas (VASALA; KARPPINEN, 2015). Assim, as modificações estruturais podem favorecer melhor desempenho destes materiais em relação às propriedades (KONG *et al.*, 2019).

3.2 Zirconatos e estانات de cálcio

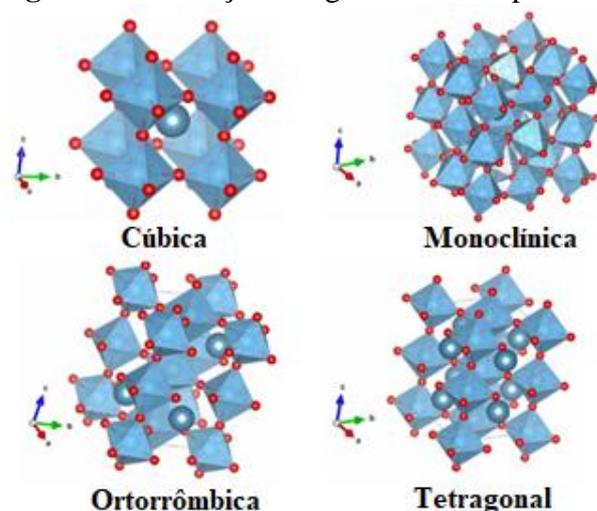
As estruturas perovskitas tiveram a sua classificação recentemente revisada pela Associação Internacional Mineralógica, as quais foram divididas em três grupos, conforme a literatura: as perovskitas únicas, que apresentam fórmula geral ABX_3 , as perovskitas duplas, com fórmula $A_2BB'O_6$ e as antiperovskitas duplas $B_2XX'A_6$

(LOCOCK; MITCHELL, 2018). Segundo Mitchell e colaboradores (2017), um supergrupo de perovskitas é proposto, devido às distintas possibilidades das variações dos cátions, no qual é dividido em perovskitas estequiométricas e não estequiométricas, tendo ambos divididos em perovskitas simples, com fórmula ABX_3 e duplas $A_2'B'B''X_3$.

No grupo de óxidos de perovskitas simples, há o grupo *Megawite* que apresenta a solução sólida ternária $Ca(Sn,Zr,Ti)O_3$, tendo o cálcio como o cátion divalente predominante ocupando o sitio A, e o Sn como o cátion tetravalente majoritário. Por outro lado, se o cátion tetravalente dominante é o Zr, o grupo passa a ser denominado como *Lakargiite* (MITCHELL; WELCH; CHAKHMOURADIAN, 2017). Ambos os grupos são oriundos de um tipo de mineral, encontrado em fragmentos de rocha rica em carbonatos-silicatos em estrutura vulcânica do Alto Cheguem, situado na parte montanhosa de Kabardino-Balkaria no norte de Cáucaso, Rússia (GALUSKIN *et al.*, 2008, 2011).

Apesar da estrutura de simetria ideal da perovskita ser cúbica simples, elas podem apresentar variações geométricas, com o $CaTiO_3$, por exemplo, apresenta 4 polimorfo tais como tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclinica (ANDRADE, 2016; PETROVIC; BOBIC, 2018). Essas transições geométricas podem ser diversificadas também devido à variação dos parâmetros de rede, bem como, de acordo com o aquecimento ou resfriamento da temperatura (PETROVIC; BOBIC, 2018) como representado na Figura 3.

Figura 3 - Transições de geometrias da perovskita

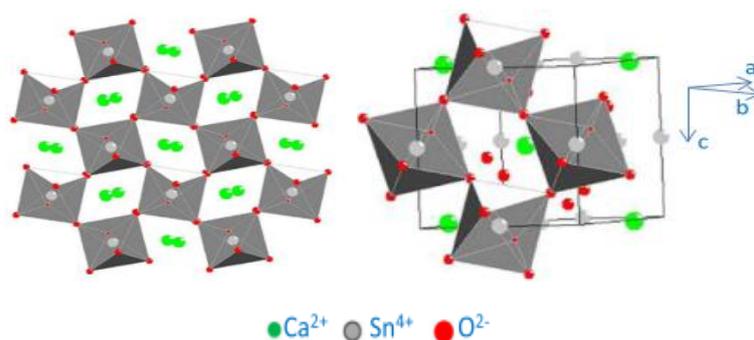


Fonte: Adaptado de ANDRADE, 2016

O CaSnO_3 (Figura 4) apresenta a estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$, havendo transição de fase a 40 GPa e temperatura de 1726 °C, de acordo com experimentos realizadas (MAUL *et al.*, 2016). Variando a geometria em hexagonal e romboédrica, apresentando a cristalinidade da ilmenita, (DOS SANTOS, 2017). Para a fase cúbica, o estanato é reportado na literatura para a estrutura $\text{CaSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sob temperatura de cristalização de 500 °C e 900°C pelo método hidrotermal e coprecipitação, respectivamente (LU *et al.*, 2004; MOSHTAGHI; GHOLAMREZAEI; SALAVATI NIASARI, 2017).

A célula primitiva do estanato de cálcio ortorrômbico apresenta 4 unidade de fórmula CaSnO_3 , com 20 átomos por célula unitária. Indicando dois tipos de oxigênio, sendo eles o apical (O_{ap}) e o equatorial (O_{eq}), representando dois possíveis locais de vacância para este átomo. Estas vacâncias proporcionam na estrutura sucessivas modificações estruturais e eletrônicas no rearranjo das ligações químicas e seus rompimentos (MAUL *et al.*, 2018). De acordo com a notação de Glazer, o CaSnO_3 ocupa três inclinações no sistema $a^+ a^+ c^+$, duas em fase da mesma magnitude ao longo do eixo a e b, e uma inclinação anti-fase ao longo do eixo c, com intensidade diferente para cada octaedro (LØKEN, 2011).

Figura 4 - Estrutura ortorrômbica CaSnO_3

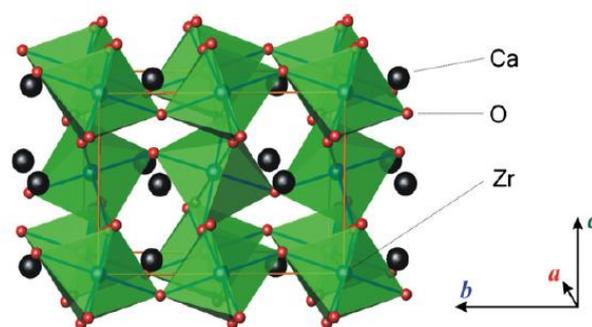


Fonte: Adaptado de GAUDON *et al.*, 2018

O óxido de CaZrO_3 (Figura 5), apresenta duas formas polimórficas, tendo a fase ortorrômbica estável até 1900 ± -173 °C, pertencendo ao grupo espacial $Pbnm$, já a temperatura ambiente o $Pcnm$ é o grupo espacial (ROSA *et al.*, 2015). A fase cúbica ideal ($Pm\bar{3}m$) ocorre para temperaturas acima de 1900 °C (BRIK; MA; KRASNENKO, 2013; JR. *et al.*, 2018; STOCH *et al.*, 2012).

A temperatura ambiente, o zirconato de cálcio, tem sua estrutura ortorrômbica apresentando aglomerados ZrO_6 e CaO_8 ligeiramente deformados, nos quais podem gerar estado intermediário na energia de *gap* deste material (ANDRÉ *et al.*, 2014; JR. *et al.*, 2018). O $CaZrO_3$ é semelhante ao $CaSnO_3$ em relação as distorções, apresentando também duas posições para os íons de oxigênio. Assim como graus de distorção mais elevados ($O-Zr-O$) a temperatura ambiente (LØKEN, 2011).

Figura 5- Estrutura ortorrômbica do $CaZrO_3$



Fonte: Adaptado de LANG *et al.*, 2012

De acordo a literatura, as perovskitas o $CaSnO_3$ tem suas distorções semelhantes a do $CaZrO_3$ na fase cúbica (ROSS; CHAPLIN, 2003). Na maioria dos casos, todavia, tanto as perovskitas complexas quanto as simples, apresentam estruturas que são distorcidas em relação a estrutura ideal, como consequência da ação de parâmetros termodinâmicos como pressão e temperatura. A estrutura estabilizada advém da estrutura ideal devido às rotações dos octaedros. Logo, as rotações desempenham papel fundamental nas propriedades das perovskitas, sendo associados a parâmetros de ordem em mudanças de fase estruturais. Diante do exposto, estruturas como $CaZrO_3$ e $CaSnO_3$, podem ter suas propriedades potencializadas e/ou modificadas, de acordo com as substituições nos sítios A e B.

3.2.1 $CaSnO_3$ e $CaZrO_3$ modificadas

O estanato de cálcio é um material que vem sendo bastante reportado na literatura, com distintas substituições visando modificar as suas propriedades. CANIMOGLU *et al.*, (2015) e ZHAO *et al.*, (2017), potencializam a propriedade óptica catodoluminescência do $CaSnO_3$ através da dopagem com metais de terras raras

Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} ; e Gd^{3+} , pelo método de reação do estado sólido. GORDO *et al.*, (2015), utilizou também o método de reação de estado sólido, sob fluxo de $\text{N}_2 + \text{H}_2$, para obter o estanato de cálcio dopado com Er^{3+} , Nd^{3+} e Sm^{3+} , apresentando emissões eficientes e nítidas como materiais ópticos devido aos metais de terras raras. Há ainda a co-dopagem da matriz $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ com Li^+ , Na^+ e K^+ , tendo a propriedade de fosforescência e transição óptica, explorados (LIANG *et al.*, 2013). Um estudo da estrutural na pseudo-binária $\text{CaSnO}_3/\text{NaNbO}_3$ é relatado, pelo método de síntese do estado sólido, sob a atmosfera de oxigênio. Tendo como intuito a substituição dos cátions Na^+ por Ca^{2+} e Nb^{5+} por Sn^{4+} , caracterizando a estrutura $(1-x)\text{CaSnO}_3-x\text{NaNbO}_3$ (AYDI *et al.*, 2008).

A solução sólida de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$) é reportada pelo método dos precursores poliméricos, obtendo a fase ortorrômbica, objetivando avaliar a distorção estrutural ocasiona pela substituição do cátion (ALVES *et al.*, 2009). O estanato de cálcio foi reportado, sendo introduzido em BaTiO_3 , obtendo o sistema $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CaSnO}_3$ pelo método de reação do estado sólido, aumentando a temperatura das transições de fase (romboédrica para ortorrômbica e ortorrômbica para tetragonal), a fim otimizar a propriedade piezoelétrico (YANG *et al.*, 2018).

Assim como CaSnO_3 , o CaZrO_3 é reportado na literatura sendo dopado/substituído em matrizes distintas visando modificar as propriedades e aplicações (ANDRÉ *et al.*, 2014; SCHAFFÖNER *et al.*, 2017; STOCH *et al.*, 2012). O zirconato de cálcio foi sintetizado pelo método de reação do estado sólido, tendo o MgO como aditivo visando aumentar a resistência ao choque térmico (LANG *et al.*, 2018). Este óxido também é reportado como ortorrômbico e dopado com 5% mol Eu^{3+} e $\text{CaZrO}_3: 5\% \text{ mol } \text{Eu}^{3+}/ 5 \text{ mol}\% \text{ A}^+$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), sendo sintetizados por uma reação no estado sólido, visando o aperfeiçoamento das propriedades luminescente (HE; SUN; GU, 2018). A literatura reporta um estudo da teoria funcional de densidade polarizada por spin, para investigar a formação de propriedades energéticas e magnéticas do sistema de CaZrO_3 dopado com Ca/metálico de transição, sendo eles: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu (AZAM; NAZIR, 2018). No trabalho de Navami e colaboradores (2019), uma rota de combustão de solução simples é usada para a obtenção de $\text{CaZrO}_3:\text{Sm}^{3+}$ (1-11 mol%) usando o gel de *Aloe Vera* como combustível, obtendo a fase ortorrômbica para este material. Sendo o material proposto para a

utilização em iluminação de estado sólido – lâmpadas de LED, e campos avançados de ciência forense (NAVAMI *et al.*, 2019).

Os compostos de CaSnO_3 e CaZrO_3 vem sendo reportados juntos na literatura, com a dopagem de Sc, no seguinte sistema $\text{CaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$, onde $x = 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$; tendo como método de síntese a reação de estado sólido, e enfoque no estudo de elucidar as tendências de hidratação termodinâmicas das perovskitas (LØKEN; KJØLSETH; HAUGSRUD, 2014).

Por fim, as estruturas do tipo perovskita $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{ZrO}_3$ e $\text{Ca}(\text{Sn}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ foram sintetizadas por reação de estado sólido, reportada na literatura (TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009), na qual apresenta a relação das suas estruturas simétricas e assimétricas, em função da substituição dos cátions nos óxidos. Neste trabalho a proposta é a investigação no sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$), apesar da semelhança dos sistemas, há distinção em relação a proporção utilizada na substituição do cátion, o método de síntese proposto e aplicações inéditas para os materiais modificados.

3.3 Síntese de perovskita

Os métodos de sínteses para a obtenção de perovskitas são variados, dentre eles a literatura reporta: o sol-gel, co-precipitação, decomposição de nitratos, solvotermal, hidrotérmal, hidrotérmal assistido por micro-ondas, método do estado-sólido e método precursores poliméricos (BRADHA *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2018; MAGALHÃES *et al.*, 2017; PAIVA *et al.*, 2014; VALDERRAMA *et al.*, 2018).

O CaZrO_3 , foi obtido pelo método do sol gel, precursores poliméricos, reação do estado sólido, método hidrotérmal assistido por micro-ondas, (EVANGELINE; ABDUL AZEEM, 2016; JR. *et al.*, 2018; KATYAYAN; AGRAWAL, 2017; ZHAO *et al.*, 2016). Por outro lado, o CaSnO_3 foi sintetizado pelos métodos: precursores poliméricos, estado sólido, coprecipitação química, método hidrotérmal e ativação mecânica (ALVES *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2017a; SHOJAEI; HASSANZADEH-TABRIZI; GHASHANG, 2014).

Dentre os métodos, o método sol-gel apresenta desvantagem, como a dificuldade no controle do pH, a instabilidade do sol na atmosfera de ar (SHEU *et al.*, 2017), alto custo dos precursores utilizados, assim como o número limitado dos precursores e a demora do procedimento de reação, bem como, a necessidade de

controle minucioso das condições experimentais sintéticas, para que a reprodutibilidade das propriedades finais dos materiais seja possível (BENVENUTTI *et al.*, 2009). O método de reação do estado sólido envolve óxidos estáveis e processos com altas temperaturas, necessitando de moagem durante o procedimento experimental e em alguns casos prensagem de amostras (BRADHA *et al.*, 2017), tornando este método dispendioso.

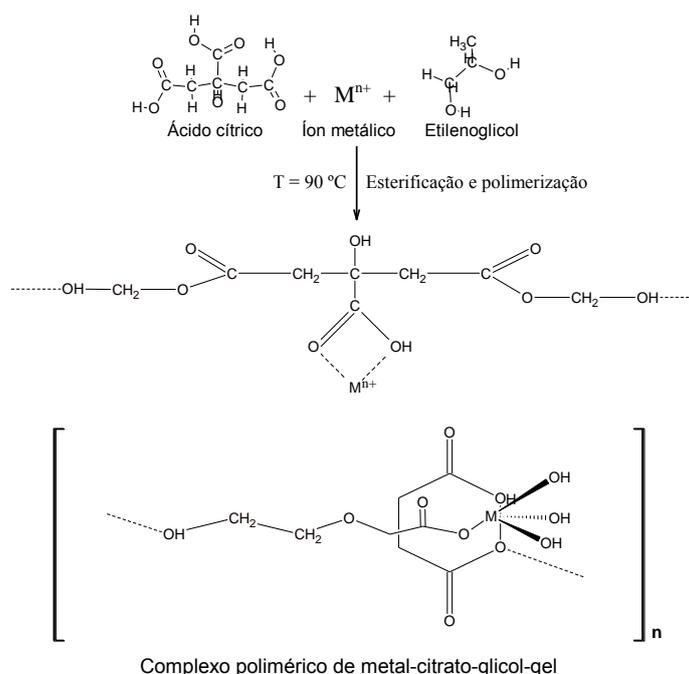
O Método do Precursor Polimérico apresenta variados pontos positivos, como: baixa temperatura durante a rota sintética, obtenção de materiais com alta pureza; baixo custo dos precursores utilizados; homogeneidade química na escala molecular de vários componentes; controle da estequiometria em sistemas complexos e área superficial elevada (TSUYUMOTO; KATO; ARAI, 2010; TU; LIU; YU, 2011). Em virtude dos pontos positivos descritos, este método foi proposto para a obtenção do sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ como será descrito no tópico posterior. Cada método apresenta a sua particularidade, no qual apresenta distintas vantagens e desvantagens, cabendo ao pesquisador adotar aquela que é mais vantajosa para a sua estrutura e aplicação.

3.3.1 Método dos Precursores Poliméricos

O Método dos Precursores Poliméricos é uma derivação do método de Pechini (ALVES *et al.*, 2011), bastante utilizado tanto na síntese de pós cerâmicos policristalinos e monofásicos como para obtenção de filmes finos, sendo assim utilizada para produzir distintas morfologias nanoestruturadas (ALVES *et al.*, 2011; BAYAT; GHANBARI; SALAVATI-NIASARI, 2016) adicionar mais referencia.

O método de Pechini é baseado na formação de quelatos de cátions metálicos e ácidos carboxílicos, geralmente o ácido cítrico, formando complexos estáveis. Os cátions metálicos podem ser estabilizados em matrizes homogêneas, através do agente quelante (BELMAN-RODRIGUEZ *et al.*, 2018), havendo uma proporção entre o ácido cítrico (agente quelante) e o metal, na qual varia de 2 a 8 mols para 1 mol, de acordo com Pechini (1965), formando compostos denominados citratos.

Na reação, um poliálcool é adicionado para que ocorra uma reação de poliesterificação, através da condensação entre o álcool e o quelato de ácido, sob agitação e aquecimento a temperatura menor que 100 °C (GALVÃO, 2010). Um esquema do método é ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática do Método do Precursor Polimérico

Fonte: Adaptado de GUPTA et al., 2015

Na qual a resina polimérica é obtida, inicialmente pela formação de um metal quelato, seguida da formação de um éster e da reação de polimerização (BELMAN-RODRIGUEZ *et al.*, 2018).

O etileno glicol é de suma importância para manter a fixação do complexo metal – ácido cítrico em rede polimérica rígida, diminuindo o isolamento dos metais durante a pirólise a altas temperaturas e preservando assim, a estequiometria final da composição (RIBEIRO, 2011a). Em relação à temperatura de polimerização, Omori e colaboradores realizaram duas rotas sintéticas, partindo dos precursores poliméricos, nas quais uma deles utiliza a temperatura de 80 °C para a polimerização, porém, não preserva a estequiometria desejada.

A resina polimérica é então, tratada termicamente para a obtenção do material desejado. O primeiro tratamento térmico é responsável pela quebra das cadeias poliméricas e a queima do material quando estão submetidos a temperaturas próximas de 300 °C, formando um material semicarbonizado (BRAGA *et al.*, 2014). A formação do cristalito dos óxidos é ocasionada a partir de uma variação de temperatura entre 300 °C e 900 °C, sendo ocasionado pela oxidação dos cátions, obtendo o material desejado (BRAGA *et al.*, 2014; GALVÃO, 2010).

Durante este método, a etapa mais crítica é a obtenção do precursor amorfo homogêneo, o qual após os tratamentos térmicos adequados resulta em um pó

cristalino. Esta metodologia permite a obtenção de pós com elevada área superficial, homogeneidade química e distribuição de fase controlada (LIMA, 2015; M.P. PECHINI, 1967).

Alguns fatores são agentes influenciadores para obter resultados otimizados no método dos precursores poliméricos, como a proporção entre o ácido cítrico:metal - estando relacionada a estequiometria da composição (óxido); a relação entre ácido cítrico:etilenoglicol - em que a proporção entre eles não afetam a estequiometria dos óxidos, mais necessita de maior variação na temperatura para a eliminação da matéria orgânica; o pH do meio, assim como, o excesso dos reagentes utilizados (SILVA, 2014). A literatura retrata que o tamanho das partículas pelo método dos precursores poliméricos é nanométrica, apresentando que esse método é vastamente utilizado para a produção de pós precursores cerâmicos a laser (MAMONOVA et al., 2017; SALOMÃO, 2016).

Desta forma, o método pode ser resumido em três etapas: 1- processo de quelação ou complexação do metal pelo ácido cítrico; 2- reação de polimerização através da poliesterificação com o poliálcool, obtendo a resina polimérica e 3- ruptura do polímero rico em carbono através de processos de tratamentos térmicos, como a pré-calcinação.

3.4 Influência dos sais precursores nas perovskitas puras e modificadas

Alves e colaboradores (2007) relataram o estudo da influência do sal precursor para a perovskita de CaSnO_3 quando obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Utilizando como agentes precursores, o nitrato de cálcio, carbonato de cálcio e cloreto de cálcio, avaliando que estes sais ocasionam ora maior quantidade de carbonatos na estrutura, quando se utiliza o acetato, ora formação de outra fase secundária, quando o nitrato é utilizado. O CaSnO_3 foi reportado por Lucena e colaboradores (2017), pelo precursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tendo a formação de carbonatos em sua composição.

O CaZrO_3 é reportado pelo método dos precursores poliméricos tendo como o sal precursor do metal alcalino terroso o CaCO_3 , tendo o óxido calcinado a 500, 600, 700, 800 e 900 °C. Em nenhuma das temperaturas superiores a 700 °C foi identificado fase secundária para este material (ANDRÉ *et al.*, 2014). O zirconato de cálcio foi reportado também, por Rosa e colaboradores (2015) pelo mesmo método, contudo foi utilizando o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tendo um tratamento térmico a 900 °C, sem apresentar fase

secundária. Na tabela 1, verifica-se a obtenção dos compostos zirconato e estanato de cálcio, por distintos métodos de síntese e sais precursores, havendo a formação para alguns casos de fase secundária, podendo estar relacionado, ao tipo de rota sintética, ao sal precursor utilizado bem como a temperatura de calcinação.

A literatura reporta que o sal mais utilizado como precursor é o nitrato, tendo em vista a maior facilidade da retirada dos grupos nitratos pelo tratamento térmico (ALVES *et al.*, 2011). Como mencionado anteriormente, o estanato e zirconato de cálcio são reportados em solução sólida $\text{Ca}(\text{Sn}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$, até o presente momento por Tarrida, Languem e Mandon (2009), no artigo não é informado o tipo de sal utilizado.

A proposta deste trabalho é também avaliar a influência do sal, na obtenção do sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$. Tendo esta motivação, uma análise do sistema em será abordado para os precursores de acetato de cálcio e nitrato de cálcio. A fim de avaliar a influência destes sais na cristalinidade do material, nas fases obtidas, bem como nos modos vibracionais das ligações destas perovskitas e a sua interferência no *gap* das amostras. Tendo em vista que a otimização da cristalinidade dos fotocatalisadores, tende a diminuir a probabilidade de recombinação dos elétrons, ocasionando um aumento na cristalinidade (KONG *et al.*, 2019).

Tabela 1 – Métodos de síntese do CaZrO_3 e CaSnO_3

Óxido	Método	Precursores	Temperatura (°C)	Fase secundária	Referência
CaSnO_3	Estado sólido	CaCO_3 e SnO_2	1200	Ausente	(GORDO <i>et al.</i> , 2015)
CaSnO_3	Co-precipitação	CaCl_2 e $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1220	SnO_2	(GAUDON <i>et al.</i> , 2018)
CaSnO_3	Microemulsão reversa	SnCl_4 e $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	700	Ausente	(SHOJAEI; HASSANZADEH-TABRIZI; GHASHANG, 2014)
CaSnO_3	Precursor polimérico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	700	CaCO_3	(ALVES <i>et al.</i> , 2009)
CaZrO_3	Precursor polimérico	CaCO_3 e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	900	Ausente	(ANDRÉ <i>et al.</i> , 2014)
CaZrO_3	Sol-gel	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	700-1000	Ausente	(EVANGELINE; ABDUL AZEEM, 2016)
CaZrO_3	Estado sólido	CaO e ZrO_2	1300	Ausente	(LANG <i>et al.</i> , 2012)
CaZrO_3	Hidrotermal assistido por micro-ondas	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	700-1200	CaCO_3	(JR. <i>et al.</i> , 2018)
CaZrO_3	Combustão gel	CaCO_3 e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	550	CaZrO_3 cúbico	(IBIAPINO <i>et al.</i> , 2013)

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

3.5 Propriedades e aplicações das perovskitas

Distintas aplicações tecnológicas são bastante reportadas para óxidos com estruturas perovskitas, apresentando propriedades estruturais como ferroelétricas, piezoelétricas, elásticas, dielétricas, magnéticas, fotovoltaicas e fotocatalíticas (AKGENC *et al.*, 2018; HAO; ZHAI; CHEN, 2019; RAMADASS, 1978; XUE *et al.*, 2018).

Por apresentar uma estrutura cristalina estável, o estanato de cálcio proporciona um notório equilíbrio nas suas características químicas e físicas, ocasionando interesses na comunidade científica para sua aplicação (CANIMOGLU *et al.*, 2015). Perovskitas como MSnO_3 , $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ são usadas como: potenciais óxidos de condução transparente, células fotovoltaicas e orgânicas como emissores de luz; e semicondutoras. O óxido de estanato de cálcio, exercendo a função de capacitores térmicos estáveis, capacitores estáveis, revestimentos antiestático, sensores de

umidade, baterias de lítio, materiais fosforescentes para sinais de trânsito, dispositivos eletrônicos químicos, condensadores estáveis, sistemas de fotoeletrolise de água, assim como catalisadores de RNL (ALVES *et al.*, 2013; CANIMOGLU *et al.*, 2015; LUCENA *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2015; SALES *et al.*, 2014).

O zirconato de cálcio é um óxido favorável para a aplicação, como sensores de umidade, e sensores para o monitoramento de hidrogênio e de oxigênio, apresentando um coeficiente de expansão térmica favorável, bem como propriedades mecânicas a altas temperaturas. Além disso é um candidato para revestimentos, uso em filtros mecânico, catalisadores e como semicondutor do tipo p (ANDRÉ *et al.*, 2014; EVANGELINE; ABDUL AZEEM, 2016; LANG *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2016).

Em relação a propriedade de semicondutor, o CaSnO_3 vem sendo utilizado para a descoloração de azo corantes, como o RNL, azul ácido 92, corante ácido 14. Assim como catalisador no corante laranja de metileno, na Rodamina B, no ácido salicílico, no 4-clorofenol e no 4- hidroxiazobenzeno (LUCENA *et al.*, 2017; MOSHTAGHI; GHOLAMREZAEI; SALAVATI NIASARI, 2017; WANG *et al.*, 2009). Já o CaZrO_3 foi reportado como fotocatalisador na atividade fotocatalítica do hidrogênio, na fotodegradação da Rodamina B e como catalisador nas reações de transesterificação de etanol a baixas temperaturas (ANDRÉ *et al.* 2014; KESIC *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2012).

3.6 Fotocatálise heterogênea

Há distintos métodos de degradação que são usados para o tratamento de efluentes, dentre eles o Processo Oxidativo Avançado (POA's) vem se destacando devido a sua eficiência na degradação de poluentes. Dentre os POA's a fotocatálise heterogênea o maior destaque, tendo as perovskitas como materiais semicondutores eficientes (BRESOLIN; HAMMOUDA; SILLANPÄÄ, 2019; MIAO *et al.*, 2019).

O processo de fotocatálise tem início em 1972 a partir do trabalho pioneiro de Fujishima e Honda, com análise na oxidação da água em suspensão de TiO_2 , emitido em uma célula foto-eletrolítica (AUGUGLIARO *et al.*, 2019; FUJISHIMA; HONDA, 1972). Este óxido absorve os fótons na região de UV-A e pequenas quantidades de luz visível, assim a dopagem deste material vem sendo reportada para aumentar a atividade fotocatalítica através do aumento do número de elétrons e orifícios na superfície. A partir desse trabalho, houve um progresso nos estudos referentes aos

processos fotocatalíticos (AUGUGLIARO *et al.*, 2019; DEMIRCIVI; SIMSEK, 2019). A definição do termo de fotocatalise é dado pelo glossário dos termos de fotocatalise e radiação, de acordo com as recomendações da IUPAC (BRASLAVSKY *et al.*, 2011):

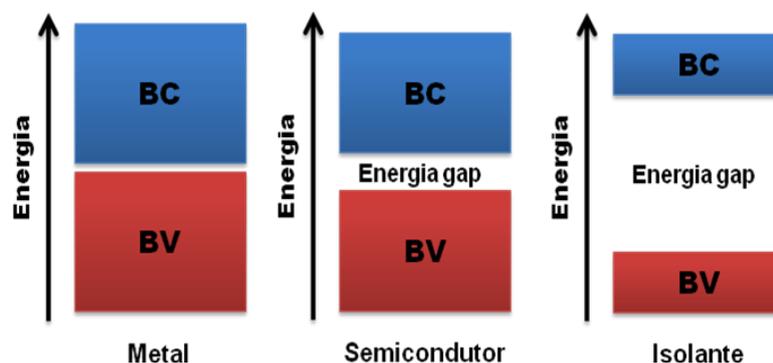
“Mudança na taxa de uma reação química ou sua iniciação sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de uma substância - o fotocatalisador - que absorve a luz e está envolvida na transformação química dos parceiros de reação.”

A fotocatalise heterogênea tem sido, nos últimos anos, um significativo Processo Oxidativo Avançado, apresentando a capacidade de destruição de pequenas proporções de poluentes orgânicos e solúveis em água (GARZA-CAMPOS *et al.*, 2016). Em virtude do princípio da excitação de um semicondutor através da luz, que ocorre na interface de duas fases, sejam elas: sólido e líquido; sólido e gás; líquido e gás (BRASLAVSKY *et al.*, 2011). Este semicondutor perante a atuação de fótons ocasiona a oxidação de radicais ($\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot$, $\text{R}\cdot$), possibilitando a destruição de compostos adsorvidos em sua superfície (YASMINA *et al.*, 2014).

Os semicondutores são materiais que apresentam um vazio de energia, desta forma, não há níveis de energia disponíveis para promover a recombinação de um elétron e orifício produzido por fotoativação. A diferença que vai da parte superior da Banda de Valência (BV) até a parte inferior da Banda de Condução (BC) é denominado de *band gap*, como esta representada na Figura 7 (SIMONSEN, 2014).

O desempenho dos semicondutores pode ser afetado por três fatores, a estruturas eletrônicas, estrutura de superfície e a estrutura cristalina, já que estes fatores modificam a energia de banda (KONG *et al.*, 2019).

Figura 7 - Representação dos estados eletrônicos para os metais, semicondutores e isolantes



Fonte: Adaptado de SIMONSEN, 2014

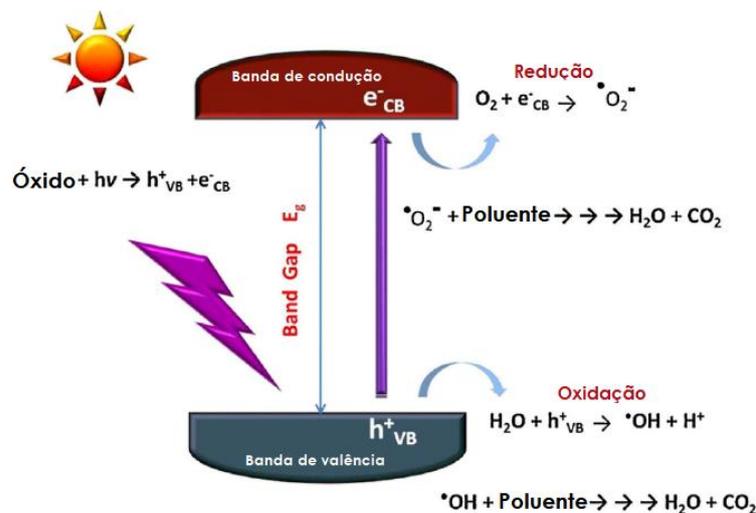
Os semicondutores são promissores na utilização de fotocatalisadores, devido a sua estrutura eletrônica. Tendo os óxidos de metais os mais eficazes para esta propriedade, destacando os elementos da série de transição com d^0 ou d^{10} como, o Ti, Zr, Ga, V, entre outros. Para os elementos d^0 os orbitais d são os responsáveis pela banda de condução, já para os elementos d^{10} a banda de condução é constituída por orbitais sp ; em relação a banda de valência, a mesma é constituída por orbitais p oriundos do átomo de oxigênio. Para alguns exemplos específicos, como na estrutura $\text{AgLi}_{1/3}\text{M}_{2/3}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ e Sn), a banda de valência pode ser fornecida pelo Sn sendo ela composta de orbitais $5s$ (HOSOGI; KATO; KUDO, 2008; WANG *et al.*, 2018a).

Nos semicondutores a banda de Valência é preenchida e a banda de condução está vazia. No momento em que há uma incidência de energia, maior ou igual à energia de *band gap* (E_{gap}), sobre a superfície do material o elétron (e^-) salta da banda de valência para a banda de condução, ocasionando um buraco (h^+) na BV e consequentemente o par elétron/buraco (e^-/h^+) através de recombinação (SHWETHARANI *et al.*, 2019). O par e^-/h^+ é um forte agente redutor e oxidante, pelo fato do e^- ser consumido na reação de redução e o h^+ usado na reação de oxidação (KONG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2018a). Este par elétron/buraco pode liberar energia na forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, nos quais estão aderida à superfície do semicondutor (CATANHO *et al.*, 2006; MOURÃO *et al.*, 2009).

O par elétron/buraco pode reagir de três formas possíveis, como representado na Figura 8. Os pares elétrons-buracos (1) se recombinam rapidamente na superfície ou na maior parte do fotocatalisador, (2) elétrons difundem para a superfície do fotocatalisador e reagem com moléculas de oxigênio adsorvidos, produzindo radicais

reativos de oxigênio, e (3) os buracos oxidam as moléculas da água ou adsorvem hidróxidos, formando radicais hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) que são bastante oxidantes (TUNG; DAOUD, 2011).

Figura 8 - Mecanismo simplificado da Fotocatálise heterogênea

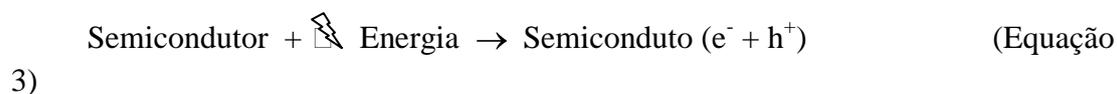


Fonte: Adaptado de BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018

Os radicais gerados ($\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot$, $\text{R}\cdot$) são oxidantes que podem quebrar compostos como poluentes, pesticidas, herbicidas, corantes, entre outros; que são adsorvidos na superfície do semicondutor, sendo relatada como as principais espécies responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos. Os produtos finais deste mecanismo primordialmente são água e dióxido de carbono, intermediários. Portanto, após uma série de processos de adsorção e dessorção, o poluente em uma fase líquida, será degradado pelo fotocatalisador com o auxílio de radicais gerados por radiação UV (BRESOLIN; HAMMOUDA; SILLANPÄÄ, 2019; YASMINA *et al.*, 2014).

Os processos fotoquímicos e fotofísicos que representam as reações em cadeia da fotocatalise heterogênea (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; KONG *et al.*, 2019; SHWETHARANI *et al.*, 2019):

- Fotoexcitação:



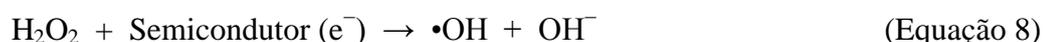
- Ionização da água:



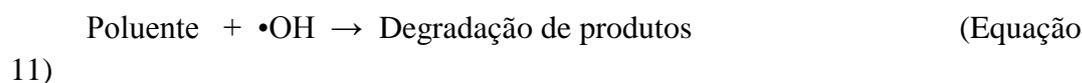
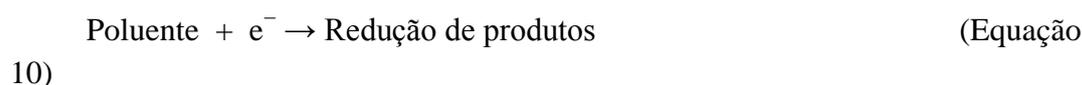
- Ionosorção de oxigênio:



-Protonação do superóxido:



-Decomposição de poluente:



Desta forma o processo fotocatalítico pode ser descrito em três etapas essenciais: fotogeração dos portadores de cargas; separação e difusão dos portadores de cargas para a superfície do fotocatalisador; e reações de redox na superfície dos matérias (KONG *et al.*, 2019), tendo como fator primordial para o êxito do processo fotocatalítico a formação dos pares e^{-}/h^{+} (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

É sugerido para o processo de fotocatalise heterogênea duas vias de mecanismo reacionais, o direto e indireto. A principal distinção entre eles se dá em relação ao modo que ocorre a transferência das cargas entre o semicondutor e o poluente. O mecanismo direto, é caracterizado pelo deslocamento do par e^{-}/h^{+} através fotoexcitação do catalisador, tendo o h^{+} preso pela molécula adsorvida na superfície do catalisador. No mecanismo indireto, ocorre a formação do par e^{-}/h^{+} na superfície do fotocatalisador gerando a formação de radicais pela captura de h^{+} nas moléculas de água (BRESOLIN; HAMMOUDA; SILLANPÄÄ, 2019; RAUF; ASHRAF, 2009; SILVESTRI *et al.*, 2019; TEIXEIRA *et al.*, 2019; XIAN *et al.*, 2011). A fim de identificar o tipo de mecanismo reacional Teixeira e colaboradores (2019) utilizam isopropanol para o radical hidroxila, o nitrato de prata em relação os elétrons e ácido fórmico para o h^{+} , para avaliar a espécie reativa no processo fotocatalítico, identificado o mecanismo indireto.

Na literatura a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea, vem sendo reportada, vem sendo abordada com distintas classificações de corantes, como: azo, diazo-secundário, tiazina, xantenos (BRESOLIN; HAMMOUDA; SILLANPÄÄ, 2019). Contudo a literatura reporta que não há uma relação direta entre a porcentagem de degradação e a estrutura/classe dos corantes, mais que alguns tipos apresentam uma maior facilidade para a degradação como as classes: diarilmetano, quinona-imina, triacilmetano, azo, xanteno e traquinona, nesta seguinte ordem decrescente de descoloração (RAUF; ASHRAF, 2009). Reportando que a adsorção é um mecanismo no qual está inserido no processo de fotocatalise heterogênea, sendo necessário um estudo da influência do mesmo.

3.6.1 Adsorção

A descoloração de efluentes pode ser dada também através do processo de adsorção, demonstrando-se ser uma técnica eficiente de acordo com o meio reacional. Os resultados satisfatórios para o processo de descoloração de corantes têxteis são dados através de fatores influenciáveis como pH, a temperatura e o diâmetro do adsorbato (VASQUES et al., 2011). Fatores como temperatura e o tamanho da partícula, irão influenciar nos resultados de adsorção, tendo características distintas de acordo com o corante utilizado em relação a temperatura. Já para o tamanho da partícula, estudos verificam que quanto maior a partícula, menor será a capacidade adsortiva, para o carvão ativado (JUNIOR et al., 2009). A adsorção apresenta como característica o equilíbrio de duas fases, sendo elas: o adsorvente – é a superfície em que ocorre; e o adsorbato – substância em que é adsorvida (LUCENA et al., 2013).

A adsorção está entrelaçada a interação eletrostática dos corantes, contudo uma grande parte deles, são carregados de grupos polares que interagem com o adsorbato (WANG et al., 2019). De acordo com a literatura, os resultados de adsorção irão indicar o tipo de mecanismo reacional da fotocatalise heterogênea. Desta forma quando os mesmos são insignificantes indica o mecanismo indireto, divergindo para os resultados significativos da adsorção, indicando o mecanismo direto (RAUF; ASHRAF, 2009). Para corantes do tipo azo, como o Remazol Vermelho e Remazol amarelo Ouro, Junior e colaboradores (2009), reportam o caráter adsortivo do carvão ativado, como uma alternativa para o tratamento de efluentes. Contudo não é reportado a porcentagem de degradação e/ou descoloração dos corantes. Por outro

lado, soluções sólidas como CaSnO_3 ocorre apenas 6% de adsorção para o RNL (LUCENA et al., 2017). A perovskita $\text{LaNiO}_3@ \text{SiO}_2$ foi investigada na adsorção dos corantes: o Azul de Metileno (MB), a Rodamina B (RB) e Laranja de Metila (MO) aniônica. Apresentado resultados satisfatórios para a descoloração para o MB e RB, já para o MO, os resultados de adsorção são baixos, podendo relacionar a variância dos resultados ao caráter aniônico do MO, devido à atração eletrostática (FARHADI; MAHMOUDI, 2019). Assim a classe na qual o corante pertence irá influenciar nos resultados de adsorção para que ocorra a degradação.

3.7 Corantes

Corantes são compostos orgânicos ionizantes e aromáticos coloridos que tem afinidade por um substrato ao qual está sendo aplicado, apresentando anéis arílicos com sistema com elétrons deslocalizados. Desta forma a coloração deles está relacionada à absorção da luz na região do visível do espectro eletromagnético (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017). Os corantes podem ser divididos em duas categorias, os naturais e sintéticos, tendo os naturais predominantemente no setor industrial alimentício, porém inicialmente eles eram usados no setor têxtil, sendo substituídos pelo sintético por não suprir a demanda industrial (NGULUBE *et al.*, 2017)

Existem no mercado mais de 100.000 tipos de corantes sintéticos, nos quais são utilizados em um vasto campo industrial, passando pelos setores alimentícios, têxteis, farmacêuticos e cosméticos, impressão de tinta da manufatura, sendo produzidas cerca de 800.00 toneladas de corantes. Os corantes utilizados no setor têxtil são utilizados há mais de 5 milênios, sendo a partir do século XIX é reportado o uso de corantes sintéticos. Esses tipos de compostos sintéticos são um dos principais agentes poluidores de água residual deste setor, tendo 12% dos corantes usados perdidos durante os processos operacionais (BRESOLIN; HAMMOUDA; SILLANPÄÄ, 2019; NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017; WANG *et al.*, 2017b). De acordo com COPETE-PERTUZ e colaboradores (2018), os efluentes têxteis carregados de corantes, se despejados sem tratamento, irão contaminar a água e solos, acarretando problemas ambientais, prejudicando o processo de fotossíntese no sistema aquático. Nos seres humanos, eles trazem prejuízos a saúde por serem mutagênicos e carcinogênicos (ZHOU *et al.*, 2019). Desta forma, leis para o controle de descarte de

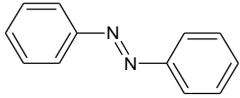
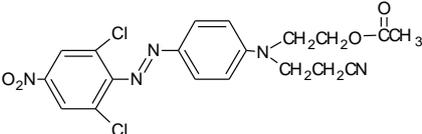
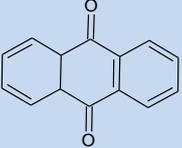
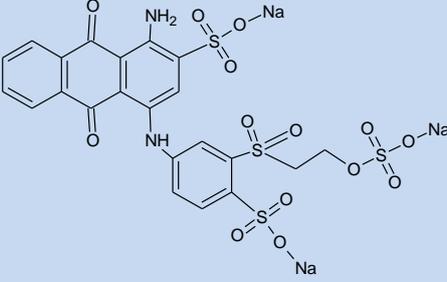
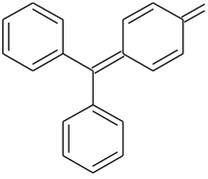
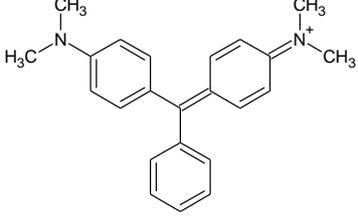
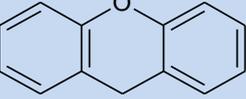
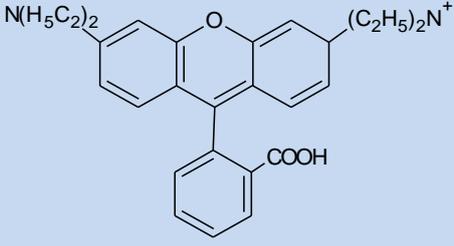
corantes são formuladas e necessárias tendo em vista os malefícios que os corantes, quando descartados indevidamente, trazem aos seres vivos. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, na Resolução N° 357, de 17 de março de 2005 publicada no DOU N° 053, de 18/03/2005 em seu artigo 16 (BRASIL, 2005):

Art. 16. As águas doces de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões: [...] I - condições de qualidade de água:... e) não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Os corantes são classificados de acordo com a sua cor, estrutura química, aplicação e carga de partículas em solução (ZHOU *et al.*, 2019), sendo classificados em ácidos, básicos, diretos, dispersos, reativos, dispersos, solventes, corantes de enxofre e corantes a cuba, tendo cada um uma especificidade em relação ao tipo de fibra do tecido (BURKINSHAW; SALIHU, 2019). Estes compostos orgânicos apresentam grupos funcionais que os caracterizam, sendo eles os cromóforos e auxocromos (LEAL, 2011). Os cromóforos são geralmente os grupos $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$, $-COOH$ e $-OH$ (Tabela 2); sendo os responsáveis pela coloração do corante, oriunda da absorção da radiação visível. Já os auxocromos como N_2 , NO e NO_2 , nos quais estão relacionados à fixação nas fibras, na qual a cor é intensificada/modificada por esse grupo sendo os substituintes doadores ou aceptores de elétrons (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; KAUSAR *et al.*, 2018).

Em relação a classificação, os corantes do tipo azo estão inseridos em 5 tipos como corantes: ácidos, diretos, dispersos, solventes e reativos, desta forma eles representam o grupo químico de corantes mais diversificado. Os azos corantes apresentam cores intensas, brilho, estabilidade, alta resistência, como características, além do fácil manuseio. As cores da série o laranja, vermelho e amarelo são as mais usadas, no setor têxtil. Desta forma, os azos corantes são os importantes e usados no setor têxtil, representando cerca de 70% da produção mundial (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017; SARATALE *et al.*, 2013).

Tabela 2 – Tipos de corantes sintéticos com os grupos cromóforos

Classificação	Cromóforo	Exemplo	Referência
Azo		 Disperso laranja 30 (O30)	QIU et al., 2019; RAUF; ASHRAF, 2009
Antraquinoma		 Remazol Brillhante Azul R	ZHENG et al., 2016
Triacilmetano		 Verde malaquita	RAUF; ASHRAF, 2009
Xanteno		 Rodamina B	RAUF; ASHRAF, 2009

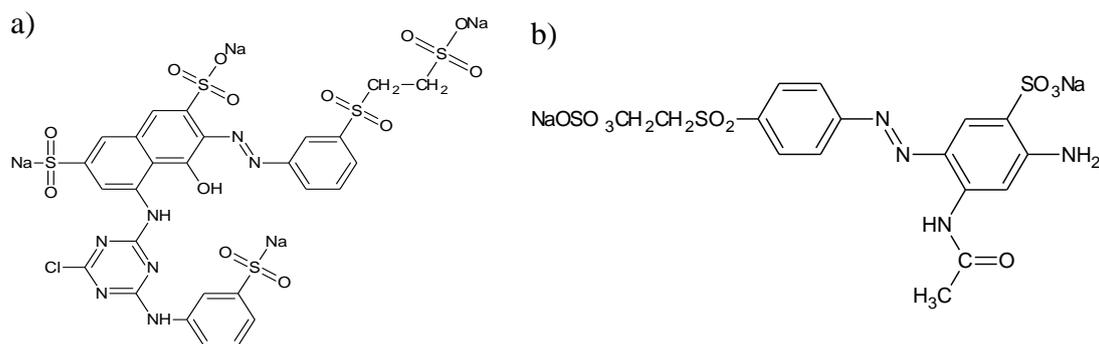
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Quanto ao tipo de grupos cromóforos, os corantes azos tem a ligação N=N com uma conjugação de aromáticos, sendo composta por amina diazotada ligada a outra amina ou ao fenol. Apresentando a intensidade das cores devido o caráter ressonante, no qual o átomo de enxofre que atua como dissipador de elétrons e os anéis tiofeno

tende a perder energeticamente, com a excitação do sistema benzenóide (CHUNG, 2016; COPETE-PERTUZ et al., 2018; KARCI; KARCI, 2012; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017; VASTAG et al., 2018). Os corantes azos podem ainda ser classificados de acordo com a quantidade de grupos azos presentes em sua estrutura, podendo ser monoazo- tendo apenas 1 grupo azo; Diazos – 2 grupos azos; triazos- 3 grupos azos; assim sucessivamente (FATIMA et al., 2017).

Corantes como o Remazol Vermelho e Remazol Amarelo Ouro (RNL), são classificados como azo corante, podendo ser enquadrado no grupo de monoazo (Ver Figura 9). O remazol vermelho apresenta uma banda de absorção máxima em 520 nm característica do grupo azo que está conjugado ao cromóforo pela transferência de carga, e uma banda em 287 nm atribuída ao grupo aromático (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009). Para o RNL, ele apresenta três bandas características na região Uv-Vis, tendo a banda relacionada a ligação –N=N- (grupo azo) está no comprimento de onda de máxima absorção de 411 nm, já as bandas de 238 e 292 nm são atribuídas aos grupos 3-amincetona (TEIXEIRA et al., 2019).

Figura 9 – a) Estrutura química do Remazol Vermelho 133% e b) Estrutura química do RNL



Fórmula molecular: $C_{27}H_{18}ClN_7O_{15}S_5Na_4$
 Massa molecular: $968,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Fórmula molecular: $C_{16}H_{16}N_4O_{10}S_3Na_2$
 Massa molecular: $566 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Fonte: Adaptado de MARTINS et al., 2015; RIBEIRO, 2011b

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese de $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$

As perovskitas do sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$) foram obtidas através do método dos precursores poliméricos, o qual é uma derivação do método de Pechini, sendo desenvolvido e patenteado por Magio Pechini em 1967 (M.P. PECHINI, 1967). Os reagentes utilizados na síntese do sistema estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese do sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$

Reagente	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	NEON
Etilenoglicol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$	99,0	Química Moderna
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99,0-103	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.
Acetato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,0	Química Moderna
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Química Moderna
Cloreto de Estanho	$\text{Sn} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,9	Dinâmica
N-propóxido de Zircônio	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	70,0	Sigma Aldrich

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

As sínteses do sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$) foram realizadas através da formação de citratos, sendo eles: o citrato de estanho, citrato de zircônio e o citrato de cálcio. Os citratos foram preparados de acordo com a proporção estequiométrica de 3:1 em relação ao ácido cítrico e o metal, tendo em vista que este ácido forma complexos do tipo quelatos estáveis. O citrato de cálcio foi preparado com dois tipos de sais distintos, o acetato de cálcio e o nitrato de cálcio, distinguido assim as composições do sistema conforme a variação do sal precursor. Os quais receberam a decodificação para o sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$), partindo do sal precursor acetato de cálcio e do nitrato de cálcio (Tabela 4).

Tabela 4 – Decodificação das amostras para o sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$)

Sal precursor	Sistema	Sigla
	$\text{CaSnO}_3 - \text{A}$	CS-A
	$\text{CaZr}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}_3 - \text{A}$	CZ25S75-A
Acetato de cálcio	$\text{CaZr}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_3 - \text{A}$	CZ50S50-A
	$\text{CaZr}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3 - \text{A}$	CZ75S25-A
	$\text{CaZrO}_3 - \text{A}$	CZ-A
	$\text{CaSnO}_3 - \text{N}$	CS-N
	$\text{CaZr}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}_3 - \text{N}$	CZ25S75-N
Nitrato de cálcio	$\text{CaZr}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_3 - \text{N}$	CZ50S50-N
	$\text{CaZr}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3 - \text{N}$	CZ75S25-N
	$\text{CaZrO}_3 - \text{N}$	CZ-N

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Uma solução de citrato de estanho foi preparada através da solubilização do ácido cítrico, calculada estequiometricamente, em meio aquoso sob agitação e aquecimento constante de 70 °C. Em sequência foi adicionado a esta solução o cloreto de estanho dihidratado, lentamente até a sua completa dissolução, obtivesse uma solução de citrato de estanho. Em seguida o hidróxido de amônio foi adicionado lentamente, com o resfriamento simultâneo da solução a uma temperatura de aproximadamente 0 °C, para facilitar o processo de precipitação do citrato de estanho. Monitorou-se o valor do pH para valores menor ou igual a 3, a fim de que não haja a formação do $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ou estanho metálico. Após a formação do precipitado branco (citrato de Sn), há em solução a presença de íons cloreto (Cl^-), oriundos do precursor (cloreto de estanho), havendo a necessidade de sua eliminação. Para a retirada dos cloretos foram feitas “lavagens” sucessivas do precipitado, com água destilada. A confirmação da ausência desses íons foi realizada através do teste qualitativo utilizando uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) no sobrenadante. Filtrou-se a solução, e o filtrado (citrato de estanho) foi colocado em uma estufa por 24 horas a 70 °C para a secagem. Posteriormente houve a pulverização a para padronização por análise quantitativa, através da gravimetria, com o armazenamento em geladeira.

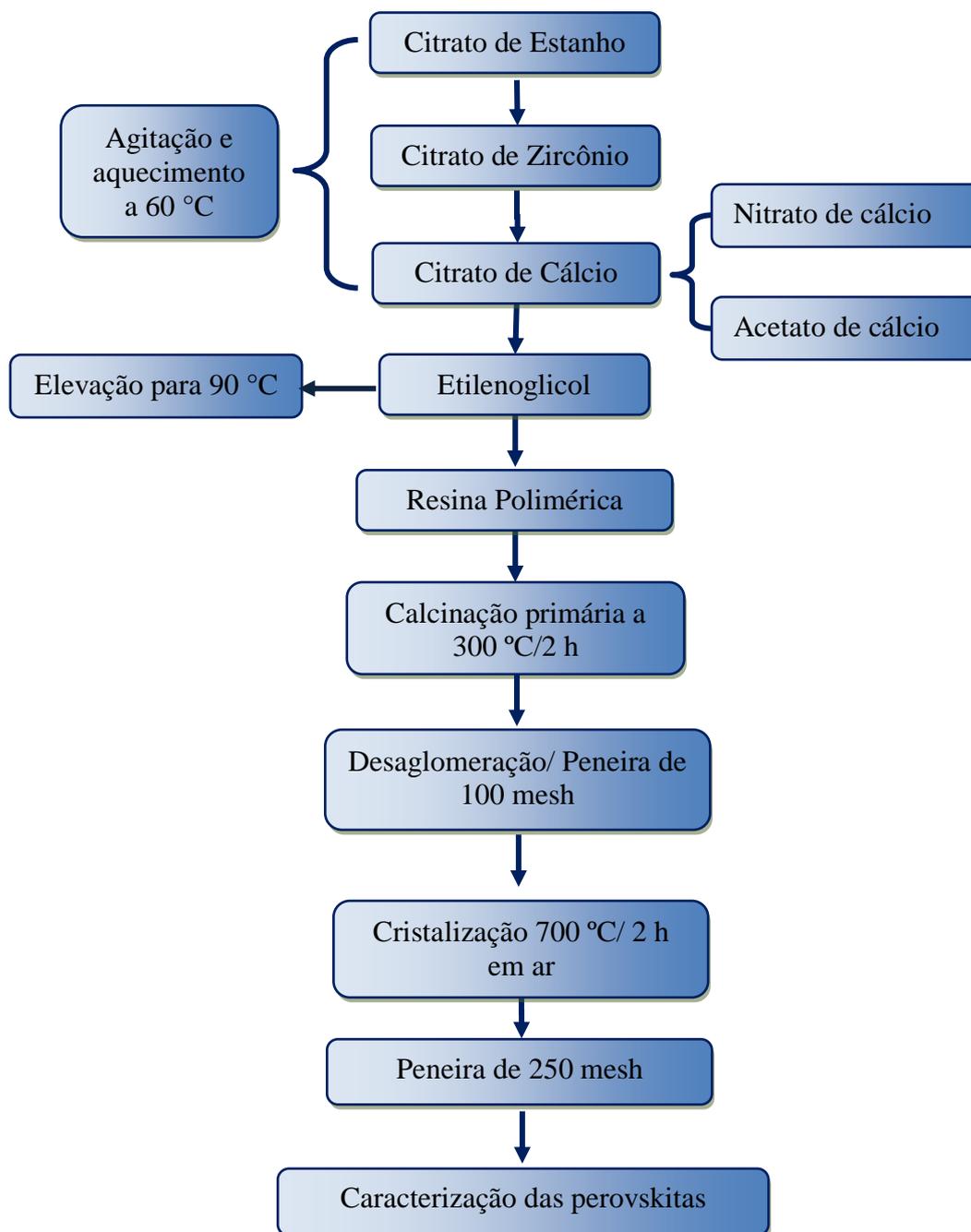
A solução de citrato de zircônio foi preparada com a dissolução do ácido cítrico em meio aquoso a 70 °C, com o isopropóxido de zircônio adicionado

posteriormente, obtendo uma solução com a coloração branca. O volume inicial da solução foi mantido, adicionando água destilada na temperatura da solução sempre que necessário, com agitação e temperatura (90 °C) constantes. Até que a solução se apresentasse límpida, obtendo – se o citrato de zircônio em solução. A solução foi filtrada e armazenada em um recipiente, visto que a influência da luz pode alterar as propriedades da solução, sendo padronizada por análise gravimétrica. Os citratos de Zr e Sn são preparados previamente e armazenados, devido ao tempo de rota sintética.

Em seguida, para a preparação dos sistemas (CZS-A e CZS-N) foi realizada a mistura dos citratos e reação de poliesterificação, conforme descrito no método de síntese abordado (M.P. PECHINI, 1967). Esse processo ocorre na presença de um poliálcool hidroxílico, neste caso o etilenoglicol, que apresenta grupos hidróxidos com uma afinidade por grupos carboxílicos, presentes no ácido fraco, promovendo a reação de esterificação por afinidade (ALVES, 2011).

A preparação da resina polimérica foi realizada conforme o fluxograma da Figura 5. A solução de citrato de zircônio foi adicionada à solução de citrato de estanho sob agitação e a temperatura constante, obedecendo a estequiometria da composição. Em seguida, acrescentou-se lentamente a solução de citrato de cálcio. Por fim, o etilenoglicol foi adicionado em uma proporção de 40:60 (etilenoglicol:ácido cítrico total) sob agitação e com elevação de temperatura para 80 °C, para que ocorresse uma redução de volume e favorecesse a reação de poliesterificação obtendo, assim, a resina polimérica. Essa resina foi submetida a um tratamento térmico primário a 300 °C por 2 horas em uma mufla e em seguida ocorreu uma pulverização do material que foi passado em uma peneira de 100 mesh. O pó amorfo foi submetido a aquecimento visando sua cristalização, a 700 °C por 2 horas. Em seguida os pós foram passados na peneira de 250 mesh para serem então, caracterizados. Os materiais caracterizados foram submetidos para testes fotocatalíticos, a fim de avaliar a sua eficiência diante a descoloração do RV e RNL.

Figura 10- Fluxograma da síntese do sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$) pelo método dos precursores poliméricos.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

4.2 Caracterizações da estrutura

Todas as análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão - LACOM, do Departamento de Química do CCEN na UFPB, através de uma parceria consolidada com este grupo de pesquisa.

4.2.1 Difração de Raios X

As amostras foram analisadas utilizando o Difratorômetro de Raios X, da marca SHIMADZU, DRX-6000, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: divergência 1 °, dispersão 1 ° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de $2\theta = 10-80^\circ$ do ângulo de Bragg e com o passo de $0,02^\circ$ e a velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

Do padrão de difração dos raios-x, retira-se informações do material que não se restringe apenas a estrutura atômica do cristal, mas também o tamanho de cristalito da amostra (XAVIER, 2006). Foi necessário a obtenção do padrão de silício para eliminar o alargamento dos picos, característico do equipamento, para a realização dos cálculos de tamanho médio de cristalito.

4.2.1.1 Parâmetros de rede

O cálculo dos parâmetros de rede é uma informação obtida através dos padrões de difração de raios-X. Para as células ortorrômbicas do sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$), foram feitas com base na indexações dos índices de Miller e dos ângulos de Bragg para cada composição, sendo utilizado no software Unit Cell[®]. Os valores de volume da célula unitária, também são fornecidos pelo programa.

4.2.1.2 Tamanho médio de cristalito

O Tamanho do Cristalito (TC), por sua vez, é outra informação que pode ser extraída do material pelos padrões de difração de raios-X. Sendo calculado a partir da equação de Scherrer, conforme equação 12.

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde:

λ = comprimento da radiação de onda eletromagnética, CuK α ;

β = largura e meia altura do pico com o fator de correção do padrão de silício;

θ = ângulo de difração

Tendo:

$$\beta = \overline{B - b} \quad (\text{Equação 13})$$

O valor de largura a meia altura (B), do inglês FWHM é fornecido pelo software Peak Fit[®], através dos dados da deconvolução da Gaussiana principal dos padrões de difração de raios-X de cada amostra. O valor de b é dado da mesma forma, contudo para o padrão de silício.

4.2.1.3 Cristalinidade relativa

A essência da cristalinidade é uma periodicidade do arranjo atômico interno e não qualquer regularidade da forma externa (CULLITY, 1978). A cristalinidade relativa (CR) se refere à cristalinidade de uma amostra em comparação a um padrão que possui, para efeito de comparação, uma cristalinidade de 100%. Para os cálculos, utilizam-se os valores de área integrada do pico principal das composições (Equação 14).

$$CR = \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} \times 100 \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

CR= cristalinidade relativa;

I = Intensidade do pico de difração mais intenso correspondente a fase cristalina do composto observado;

I₀ = Intensidade do pico de difração mais intenso correspondente a fase cristalina do composto em questão

I₁₀₀ = Intensidade do pico de difração mais intenso correspondente a fase cristalina do composto de maior valor

4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do Infravermelho para as amostras foram obtidos utilizando um Espectrômetro, da marca SHIMADZU modelo IRPRESTIGE-21. Os espectros foram registrados na região de 4000-400 cm^{-1} , pelo método de transmitância usando pastilha de KBr.

4.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro Raman com acessório para fotoluminescência, usando microscópio Renishaw Raman equipado com in Via um diodo de laser de estado sólido operando a 5 minutos tempos de exposição detector. Os espectros foram registrados na região de 100 a 1000 cm^{-1} .

4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm. Foi utilizado o valor do *band gap* óptico experimental, a partir do espectro UV-Visível, como descrito na literatura calculado pelo método de Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972).

4.3 Testes fotocatalíticos

Para os ensaios fotocatalíticos, utilizou-se os corantes: Remazol Amarelo Ouro (RNL) e Remazol Vermelho 133% (RV), foram testados. Tendo os seguintes parâmetros fixos: solução de 5 mg.L^{-1} do corante, com uma alíquota de 50 mL da solução; 25 mg do semicondutor em um tempo reacional por 6 horas, com leituras registradas a cada 2 horas, com ensaios realizados em triplicata. O fotoreator utilizado (Figura 11) tem as seguintes dimensões: 102 cm de comprimento, 20 cm de largura e 18 cm de altura, possuindo espaço para três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W (254 nm) de potência cada, tendo circuito independente, fixadas na parte superior, com uma distância de 9,5 cm da solução, sendo usada apenas 1 lâmpada para o sistema, a uma temperatura interna de 23 °C na caixa. Para os testes de adsorção, as concentrações das

soluções (5 ppm) e quantidade de catalisador (25 mg) foram mantidas, no entanto, sem incidência de radiação e a temperatura interna de 20 °C na caixa do fotoreator.

Figura 11- Imagem do Fotoreator



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

A fotólise foi realizada para os corantes com a ausência dos óxidos, com a temperatura interna da caixa de 23 °C, com o RV e RNL a 5 ppm, e uma alíquota de 50 mL por 6 horas de monitoramento com uma lâmpada UV-C Phillips de 30 W de potência, para avaliar o efeito da luz UV-C no processo de fotocatalise

Os ensaios foram monitorados utilizando o espectrofotômetro UV-Vis de marca Shimadzu, modelo UV-1800, para verificar a intensidade de absorção da banda localizada na região de máxima absorção dos corantes, para o RV em 520 nm e o RNL em 411 nm, para o Remazol vermelho em 520 nm. A partir dos valores obtidos calculou-se a porcentagem de descoloração através da equação 15:

$$\% D = \frac{(A_i - A_f)}{A_i} \times 100 \quad (\text{Equação 15})$$

Onde: A_i é a absorbância inicial e A_f é a absorbância final, obtidas no espectro de UV-vis dos testes fotocatalíticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

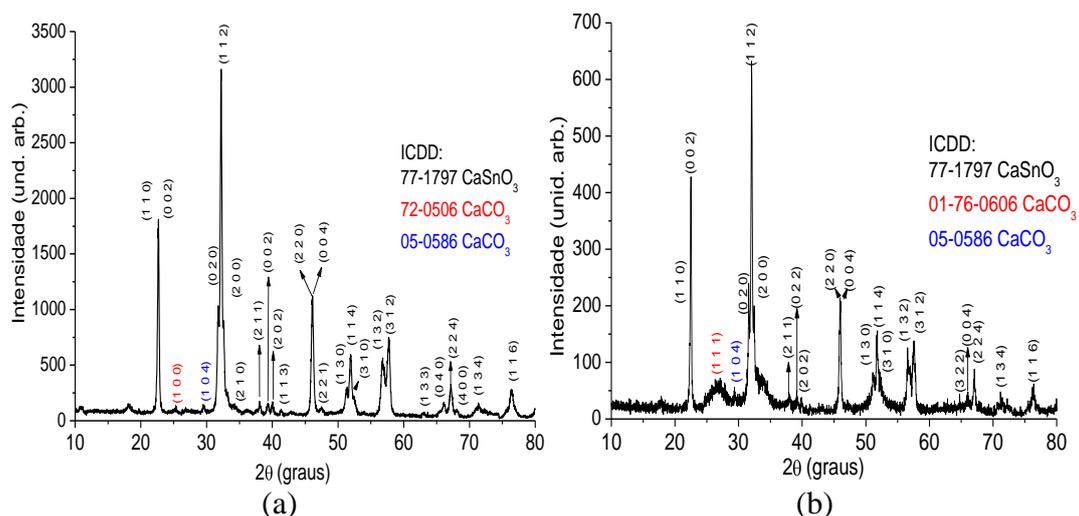
5.1 Difração de raios x

Em função do número de amostras e semelhanças entre os sistemas em termos da composição, foi utilizado a decodificação supracitada anteriormente (ver metodologia) visando melhorar a identificação e entendimento por parte do leitor.

Os padrões de difração de raios-x, determinam a estrutura cristalina e das estruturas dos óxidos modificados a longo alcance. A identificação da fase cristalográfica dos materiais são obtidas através das cartas ICDD. As amostras nos sistemas CZS– A e CZS-N obtidas a 700 °C por 2 hora, são identificadas com a fase estrutural ortorrômbica pelas ICDD 77-1797 (CaSnO_3) de grupo espacial $Pbnm$ e 00-035-0790 (CaZrO_3) com o grupo espacial $Pnma$, estando em concordância com o reportado na literatura (ALVES et al., 2009; LUCENA et al., 2017; ROSA et al., 2015; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009).

O Gráfico 1 representa os padrões de difração de raios-X para o CaSnO_3 , obtidos com diferentes sais precursores, apresentando fases secundárias de carbonatos de cálcio, sendo indexadas conforme as fichas ICDD 72-0506 (Hexagonal e $P63/mmc$), 05-0506 (Romboédrica e $R3c$) e 01-76-0606 (Ortorrômbica e $Pmcn$). Em relação aos planos difratados para o CaSnO_3 , os principais são identificados para as duas composições CS-A e CS-N, com distinção de planos entre os ângulos difratados em $2\theta = 60$ e 70° (ver Gráfico 1), embora estejam em conformidade com as cartas ICDD.

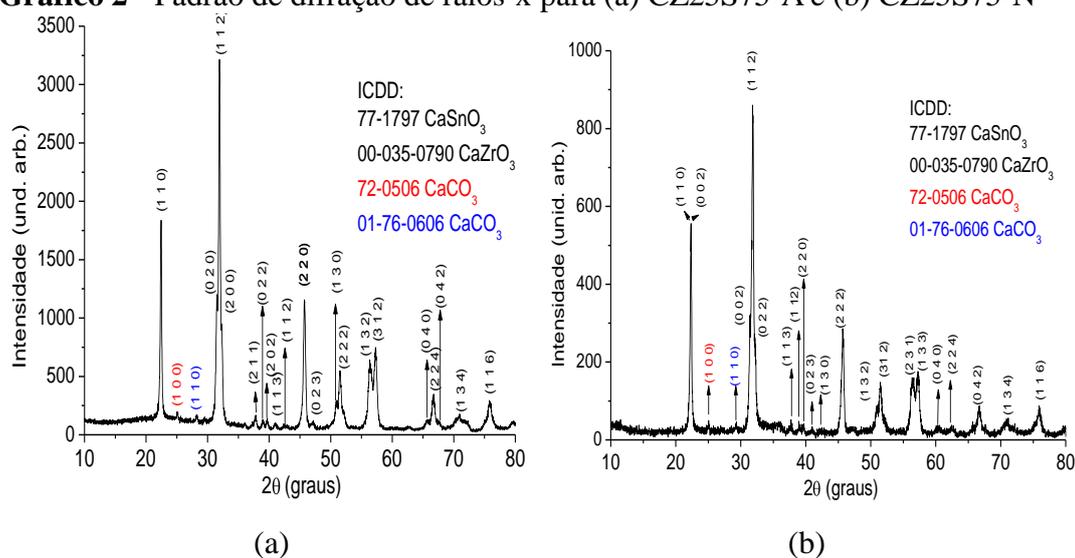
Gráfico 1 - Padrão de difração de raios-x para o (a) CS-A e (b) CS-N



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

As amostras CZ25S75-A e CZ25S75-N (Gráfico 2a e 2b), também apresentam a formação de fase secundária (CaCO_3), havendo uma variação no perfil do padrão de difração de raios-x, em relação aos planos difratados. Contudo estes planos pertencem a fase da composição, assim como o descolamentos de alguns picos para menores valores de 2θ , entre a região 40 a 60°. Em relação a formação de carbonatos, é identificada pelas ICDD 72-0506 e 01-76-0606, independente do sal precursor utilizado. O perfil do padrão se mostrou com sinal de fundo, em maior quantidade para a amostra CZ25S75-N (Gráfico 2b).

Gráfico 2 - Padrão de difração de raios-x para (a) CZ25S75-A e (b) CZ25S75-N

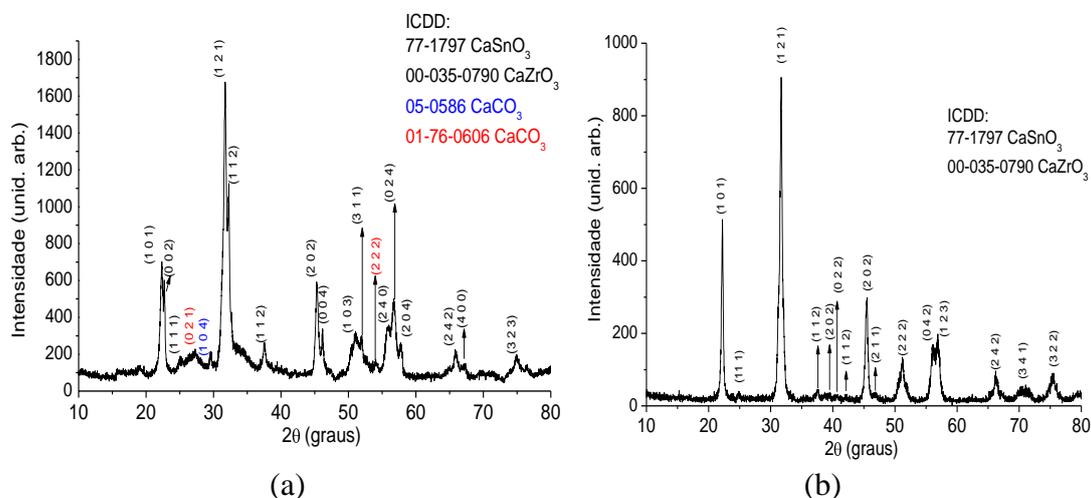


Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

O Gráfico 3 apresenta o DRX das amostras de CZ50Z50-A e CZ50Z50-N. Para o CZ50Z50-A é notado que houve uma modificação na fase majoritária, devido ao comportamento distinto que ocorre no pico principal da estrutura (31° e 32° do ângulo de Bragg). Essas amostras seguem um padrão quanto à composição apresentando planos difratados distintos, característicos das composições de CaSnO_3 e CaZrO_3 , levando em consideração que o esperado era obter um perfil característico das duas composições (mesmo plano). Contudo este comportamento pode estar relacionado também a competição simultânea e equivalente dos cátions, para ocupar o mesmo sítio octaédrico. Vale ressaltar que, para melhor afirmação é necessário um estudo mais detalhado, no qual é proposto pelo refinamento de Rietveld (ROSA *et al.*, 2015). Esta distinção não foi identificada para a amostra CZ50Z50-N, apresentando uma melhor definição dos picos referentes a amostra substituída. Há também a formação de

carbonatos conforme ICDD 05-0506 e 01-76-0606 (CaCO_3), apenas para amostra sintetizada partindo do sal de acetato. Isto pode estar relacionado com maior a disponibilidade de carbono oriundo do sal precursor o acetato de cálcio.

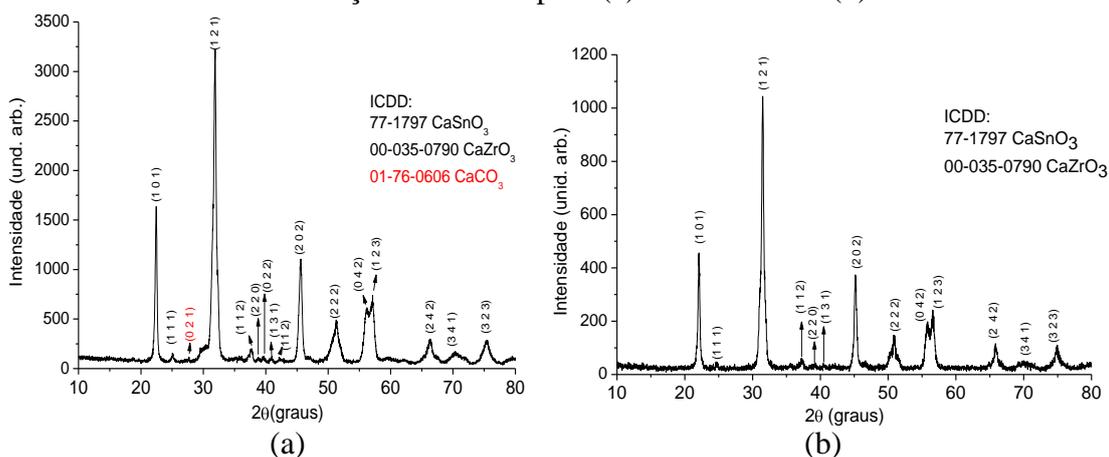
Gráfico 3 - Padrão de difração de raios-x para (a) CZ50Z50-A e (b) CZ50Z50-N



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Um perfil similar as amostras substituídas anteriormente é apresentado para a CZ75Z25-A e CZ75Z25-N (Gráfico 4), no qual há uma sutil diferença na quantidade dos planos difratados para as composições, partindo de sais distintos, com picos característicos da fase ortorrômbica. Os principais planos difratados característico do CaZrO_3 , está presente no DRX, indicando a maior tendência desta composição para a fase majoritária. A formação de carbonatos, foi identificada pela ICDD 01-76-0606 para a composição CZ75Z25-A, apresentando uma maior quantidade de ruído no perfil do padrão de difração para o CZ75Z25-N.

Gráfico 4 - Padrão de difração de raios-x para (a) CZ75Z25-A e (b) CZ75Z25-N

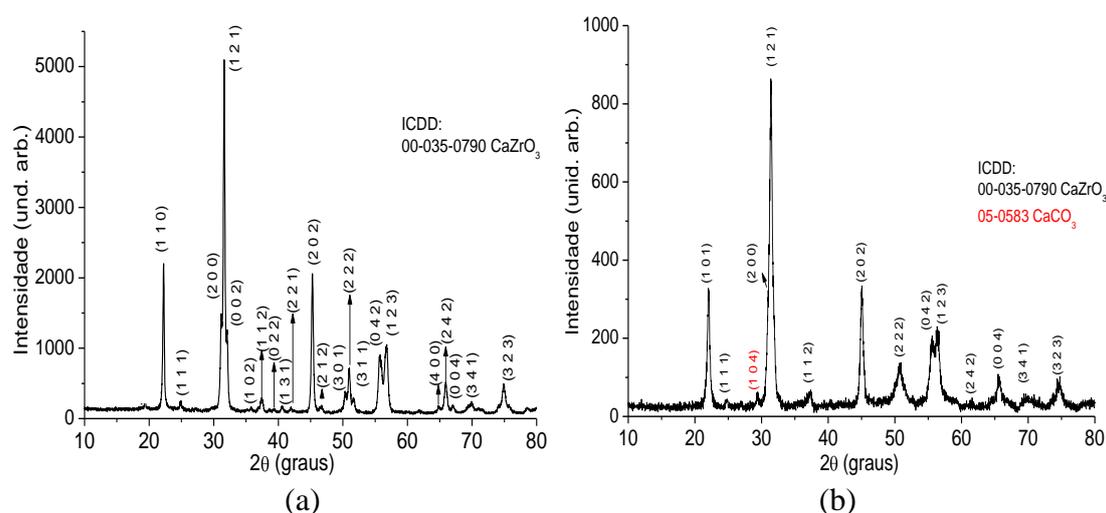


Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Em relação às amostras de zirconatos de cálcio, o CZ-A apresenta uma maior quantidade de planos difratados mais ordenados, assim como picos DRX mais definidos em comparação a amostra CZ-N (Gráfico 5), havendo a identificação de carbonatos apenas em CZ-N.

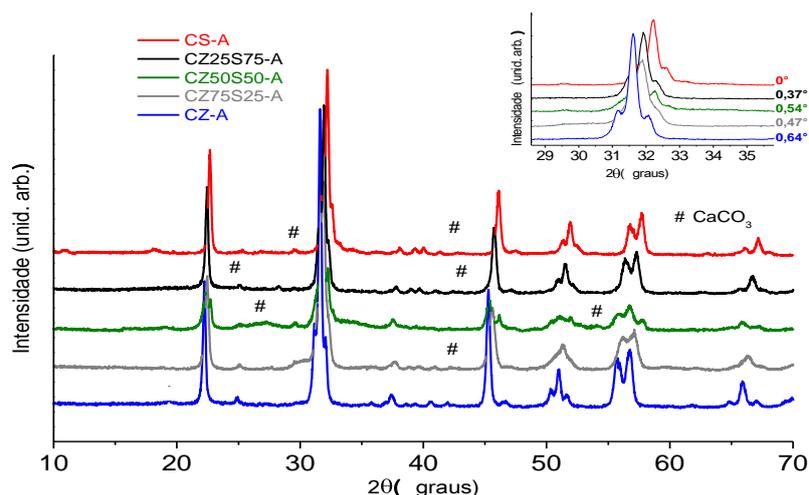
Os óxidos de CaZrO_3 apresentam em seu padrão de DRX um tripleto no pico principal da amostra, o que não foi apresentado para o CZ-N. Podendo sugerir a formação de estrutura ortorrômbica com grupo espacial diferente do observado para a amostra CZ-A, para maior definição é necessário o aprofundamento da avaliação estrutural pelo refinamento Rietveld (ROSA *et al.*, 2015).

Gráfico 5 - Padrão de difração de raios-x para (a) CZ-A e (b) CZ-N



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

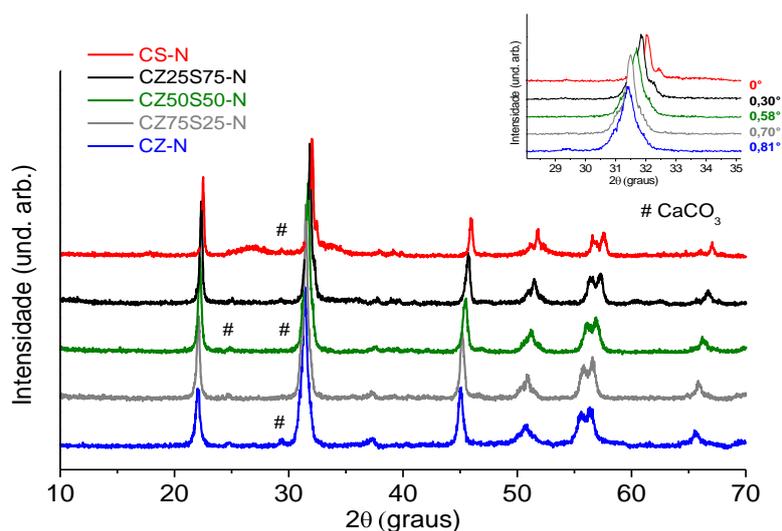
A melhor visualização do comportamento das amostras com as substituições, é apresentado nos gráficos 6 e 7. Observa-se uma mudança no perfil dos picos para ambos os sistemas (CZS-A E CZS-N), em função do aumento da concentração de Zr^{4+} . Há um deslocamento para menores valores de teta, indicando o aumento no volume da célula unitária em função da substituição do cátion no sitio B. Este comportamento pode estar relacionado ao rearranjo do cátion substituinte no sítio octaedro do sistema cristalino, gerando maior simetria, portanto um indicativo da substituição do cátion no sitio octaedro.

Gráfico 6 - Padrão de difração de Raios - X do sistema CZS-A

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Em relação a formação de carbonatos, as amostras do sistema CZS - N (Gráfico 7), apresentaram uma menor quantidade de carbonato em comparação as amostras CZS - A (Gráfico 6). A literatura reporta que para o método dos precursores poliméricos o sal precursor de nitrato é o mais utilizado, pela facilidade dos grupos nitratos de serem removidos durante os tratamentos térmicos (ALVES *et al.*, 2011), o mesmo tem se demonstrado para o sistema em estudo. Este comportamento é observado em relação a mudança no perfil dos picos, para as composições com o sal precursor de nitrato de cálcio, como mostra o Gráfico 7, em função do aumento da concentração de Zr^{4+} no sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$.

Alves e colaboradores (2009) relatam que os CO_3^{2-} estão presentes para amostras de estannatos de cálcio calcinadas entre 250 e 700 °C em $2\theta = 26,7^\circ$; $32,8^\circ$ e $51,4^\circ$ do ângulo de Bragg. No presente trabalho, a quantidade de carbonato de cálcio diminui com o aumento da concentração do cátion de zircônio no sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$. Andrade (2016), relata que a redução Sn^{4+} por Sn^{2+} no $CaSnO_3$ promove um excesso de cálcio livre na solução sólida, facilitando a formação do $CaCO_3$. Distinto ao que ocorre no zirconato de cálcio, tendo em vista que a formação do $CaCO_3$ nesta composição quando a estequiometria ABO_3 não é mantida (ANDRÉ, 2013).

Gráfico 7 - Padrão de difração de Raios - X do sistema CZS-N

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Um estudo comparativo entre os parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras (CZS-A e CZS-N) foi realizado utilizando o programa Unit Cell[®] (Tabela 4). Foi observado, numericamente, o aumento do volume da célula unitária com a substituição do Sn^{4+} por Zr^{4+} , independente do sal de partida, o que deve estar relacionado ao tamanho do átomo, tendo em vista que o raio iônico do Zr^{4+} é 0,74 Å, e maior do que o Sn^{4+} com 0,69 Å em coordenação 6 (TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009).

Os valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária para os sistemas CZS-A e CZS-N estão em conformidade com os fornecidos pela literatura (TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009), indicando a fase ortorrômbica da célula unitária.

A partir de $x=0,50$ no sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ os parâmetros de rede são semelhantes ao do CaZrO_3 , podendo ser um indicativo da transição de subgrupo espacial, conforme observado por Oliveira (2013) no sistema $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. O óxido CZ-N apresentou os valores de parâmetros de rede divergentes do padrão CaZrO_3 , conforme apresentado na Tabela 4. Contudo acredita-se que a fase de CZ-N é ortorrômbica pois, os parâmetros são divergentes ($a \neq b \neq c$) (Tabela 5). As composições CZ50S50-A e CZ50S50-N, apresentaram comportamentos distintos dos parâmetros de rede e volume de célula unitária.

Tabela 5 - Dados experimentais das células unitárias para os sistemas CZS-A e CZS-N

Composição	Parâmetro de rede (Å)			Volume de célula unitária (Å ³)
	a	b	c	
CaSnO ₃ Padrão*	5,53	5,68	7,91	248,5
CaZrO ₃ Padrão [#]	5,76	8,01	5,59	257,9
CS-A	5,53	5,68	7,80	241,1
CZ25S75-A	5,31	5,74	7,88	239,9
CZ50S50-A	5,29	7,40	7,82	306,3
CZ75S25-A	5,70	8,24	5,44	255,6
CZ-A	5,74	8,06	5,58	258,0
CS-N	5,58	5,64	7,84	246,8
CZ25S75-N	5,28	5,75	7,87	238,8
CZ50S50-N	5,32	8,33	5,55	246,1
CZ75S25-N	5,67	8,07	5,63	257,8
CZ-N	5,41	7,50	7,04	285,6

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Com a substituição do cátion Sn⁴⁺ por Zr⁴⁺ há um aumento do volume da célula unitária, conforme indicado DRX (Gráficos 6 e 7), conforme reportado na literatura (TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009), independente do sal precursor para o sistema (ver tabela 4). O maior volume de célula unitária foi exibido pela amostra CZ50S50-A, devido a competição simultânea e equivalentes dos cations para ocupar os sítios octaedros, ocasionando nos valores dos parâmetros de rede *a*, *b* e *c* comportamentos diferentes em relação as das demais amostras. Podendo estar relacionado a mudança de grupo espacial, conforme relatado na literatura para o NaTaO₃ (KENNEDY; PRODJOSANTOSO; HOWARD, 1999). Em adição, o sistema CZS-A apresenta uma variação randômica em relação ao volume da célula unitária, enquanto que o CZS-N apresentou uma variação gradual, ou seja, o aumento é gradativo. Sendo o comportamento de CZS-N, esperado de acordo com Tarrida; Larguem; Madon, (2009).

A Largura a Meia Altura (FWHM do inglês Full Width at Half Maximum) e o Tamanho do Cristalito (TC) são informações fornecidas pelos padrões de difração de

raios-x, obtidos pela deconvolução do pico principal das composições dos sistemas e CZS-N, através do software Peak Fit[®], e são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados de FWHM e TC para os sistemas CZS-A e CZS-N

Composição	FWHM (graus) 28-36	r ²	Tamanho de Cristalito (nm)	Composição	FWHM (graus) 28-36	r ²	Tamanho de Cristalito (nm)
CS-A	0,3214	0,9999	25,77	CS-N	0,2106	0,9995	40,07
CZ25S75-A	0,3275	0,9991	25,30	CZ25S75-N	0,3253	0,9997	25,74
CZ50S50-A	0,6383	0,9997	12,98	CZ50S50-N	0,4012	0,9977	20,59
CZ75S25-A	0,5580	0,9970	14,86	CZ75S25-N	0,3536	0,9997	23,23
CZ-A	0,3188	0,9969	25,73	CZ-N	0,2858	0,9993	28,80

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

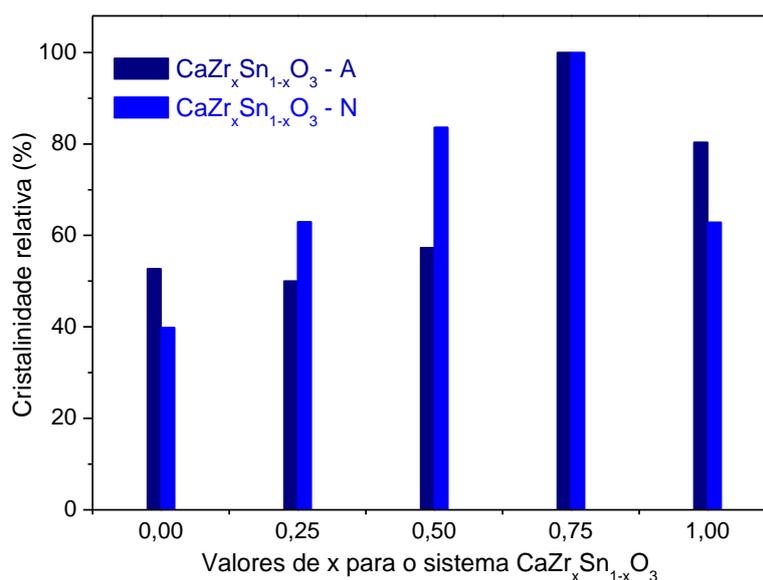
A partir da Tabela 6, identifica-se que os valores de FWHM aumentam em função da substituição do Sn⁴⁺ por Zr⁴⁺ nos sistemas CZS-A e CZS-N, sendo o maior valor apresentado pela amostra CZ50S50-A. Os menores valores de FWHM são observados para as amostras não substituídas (CaSnO₃ e CaZrO₃). Em relação ao tipo de sal, as amostras CZS - N apresentam menor valor de largura a meia altura, indicando maior organização a longo alcance. Por outro lado, pode-se observar que o tamanho de cristalito tende a diminuir em função da substituição dos cátions formadores de rede B (Zr⁴⁺ e Sn⁴⁺) no sistema para as amostras substituídas (CaZr_xSn_{1-x}O₃; onde x = 0,25; 0,50 e 0,75) enquanto que as amostras puras (CaSnO₃ e CaZrO₃) apresentaram valores maiores. Este comportamento indica que as amostras substituídas possuem a tendência de apresentar maior área de superfície de adsorção em comparação as amostras puras, uma vez que o FWHM é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito e que o método dos precursores polimérico tende a formar partículas esféricas. Um comportamento similar foi observado para o e SnO₂ obtido pelo mesmo método (DE ASSIS *et al.*, 2018), contudo faz-se necessário um estudo por BET para comparar os dados obtidos.

O comportamento dos dados da tabela 6 está relacionado à desordem estrutural provocada pela competição simultânea dos cátions B nos sítios octaedros da perovskita, sendo um fator primordial para este comportamento. Desta forma os

valores de FWHM, demonstram perda da qualidade cristalina em função da substituição.

Os valores de Cristalinidade Relativa (CR) das amostras são apresentadas na Gráfico 8, para as $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3\text{-A}$ e $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3\text{-N}$, tendo em ambos os sistema CZ75S25 a maior cristalinidade relativa. Distinto do esperado, levando em consideração que de acordo com os dados de FWHM CZ-A e CS-N são as estruturas cristalina mais organizadas no sistema CZS.

Gráfico 8 - Cristalinidade relativa para o sistema $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ em função do sal precursor e composição



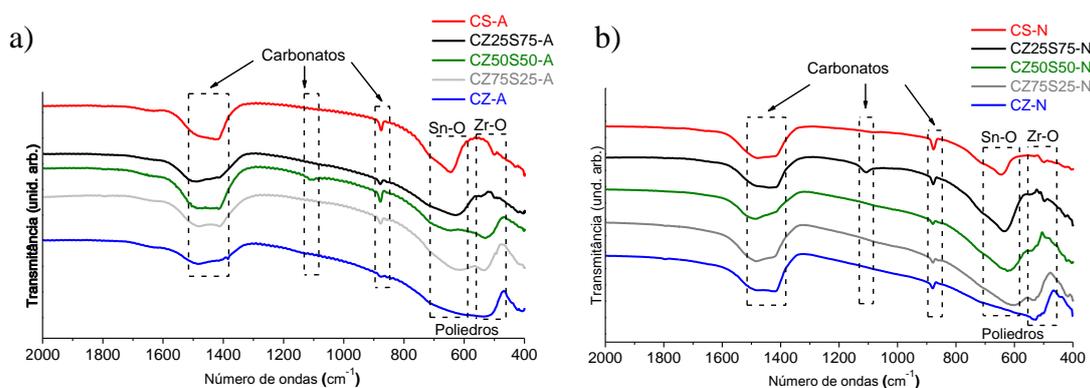
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Pelos padrões de difração de Raios-X, é possível observar que a substituição do cátion B é um fator relevante nas distorções que modificam a estrutura cristalina. Por outro lado, a mudança do sal precursor ocasionou a variação da formação de carbonatos nos sistemas, apresentando o CZS - A maior quantidade desta fase. Todavia, não há mudança de geometria, e sim de grupos espaciais de acordo com as cartas ICDD, levando em consideração que o CaSnO_3 e CaZrO_3 apresentam grupos espaciais distintos, bem como mudança nos parâmetros de rede e volume da célula unitária. Além disso, os valores de largura a meia altura, tamanho de cristalito e cristalinidade relativa, sofreram significativa influência nos resultados com a mudança do sal precursor de cálcio.

5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção do infravermelho para as amostras CZS-A calcinadas a 700 °C por 2 horas são representados no Gráfico 9 (a). A partir deles é possível avaliar os tipos de ligações vibracionais existentes.

Gráfico 9 - Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema a) CZS-A, b) CZS-N em função da composição



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Conforme indicado pelos espectros de absorção (Gráfico 9 a), há a presença de carbonatos conforme Nakamoto (1996), os quais são indicados para todas as composições do sistema CZS-A, distinto do que foi visto no DRX, em relação ao CZ-A que não apresentou pico referente ao CaCO_3 . A literatura reporta que o infravermelho e o Raman, são técnicas mais sensíveis do que o DRX, desta forma os carbonatos podem ser detectados por estas técnicas com maior precisão (LI *et al.*, 2016).

As bandas relativas aos carbonatos são identificadas no espectro de absorção na região do infravermelho em 1450, 1088 e 850 cm^{-1} (NAKAMOTO, 1986). No sistema CZS-A estão registradas em 1500 a 1400 cm^{-1} , e 876 cm^{-1} ; com a região de 1109 cm^{-1} apenas para a composição CZ50S50-A. Observou-se a diminuição na definição das regiões dos carbonatos, para maiores concentrações do íon zircônio nas amostras, principalmente na banda de absorção na região 878 cm^{-1} . Esse comportamento pode ser justificado, pela disputa de rearranjo dos cátions nos sítios octaedros, uma vez que, o CZ-A possui sinais de carbonatos menos acentuados, tendo em vista a menor possibilidade da formação desta fase.

Segundo Moreira e colaboradores (2015), os estanatos com estrutura ortorrômbica apresentam modos vibracionais de absorção na região do infravermelho entre 300-400 e 600-700 cm^{-1} . A região em torno de 673 cm^{-1} refere-se ao modo vibracional atribuído ao alongamento da ligação Sn-O. No sistema CZS-A este tipo de vibração aparece em torno de 654 cm^{-1} , assim como a diminuição da intensidade da banda, à medida que a concentração do cátion Zr^{4+} aumenta.

Segundo Cabello e colaboradores (2014) a região entre 530 a 470 cm^{-1} está relacionada aos modos de vibração do alongamento das ligações O-Zr-O. Para CZS-A esse modo ocorre em 470 cm^{-1} , tendo uma melhor definição com o aumento da concentração do cátion substituinte. Na absorbância em 530 cm^{-1} a vibração aparece para as amostras contendo zircônio, com exceção para o CZ-A.

Assim a região em 640 a 419 cm^{-1} , apresenta distintas definições em relação as amostras do sistema CZS-A, com a substituição podendo apresentar diferentes simetrias. Uma vez que CS-A não apresenta uma região definida, à medida que ocorrem as substituições do cátion, há uma maior definição da região e um deslocamento para menores números de onda. De acordo com os espectros (Gráfico 9 a) o CS-A apresenta bandas vibracionais mais intensas e definidas, indicando maior ordenação estrutural na região dos octaedros do que o CZ-A (OLIVEIRA, 2013; OLIVEIRA et al., 2013)

No gráfico 9 (b) são apresentados os espectros de absorção do infravermelho para CZS-N, indicando o comportamento semelhante ao do sistema CZS - A. Segundo Moreira e colaboradores (2015), os estanatos apresentam modos vibracionais na região do infravermelho entre 300 - 400 e 600 - 700 cm^{-1} . Na região em 673 cm^{-1} ocorre o modo vibracional atribuído ao alongamento da ligação Sn-O. No sistema em questão, observa-se este tipo de vibração em torno de 630-610 cm^{-1} , com variação da intensidade do pico no espectro, à medida que ocorre a substituição de Sn^{4+} por Zr^{4+} . Já o modo vibracional do alongamento da ligação O-Zr-O está em 468 cm^{-1} e 530 cm^{-1} (CABELLO *et al.*, 2014), sendo mais evidente para as composições com maior quantidade de Zr^{4+} . A região poliedral 650 a 420 cm^{-1} (NAKAMOTO, 1986), apresenta um deslocamento das bandas para regiões de menores números de onda, bem como uma maior definição, o que pode estar relacionado as alterações na simetria dos octaedros em relação a ordenação a curto alcance (OLIVEIRA, 2013).

Em relação a região dos carbonatos (NAKAMOTO, 1986), no sistema CZS-N eles são identificados em 1450, 1105 e 877 cm^{-1} , a região em 1088 cm^{-1} só é

identificada para as amostras de CZ25S75-N. Evidenciando um comportamento similar ao sistema CZS - A, em relação ao comportamento dos carbonatos, ou seja, a diminuição da definição das bandas dos carbonatos para as amostras com Zr^{4+} , principalmente em 878 cm^{-1} , na qual apresenta diminuição na intensidade deste pico. Vale ressaltar que os carbonatos são considerados uma impureza sem qualquer influência na estrutura dos compostos (SANTOS et al., 2014), assim a presença dos mesmos pode não alterar a eficiência dos óxidos nas propriedades fotocatalíticas.

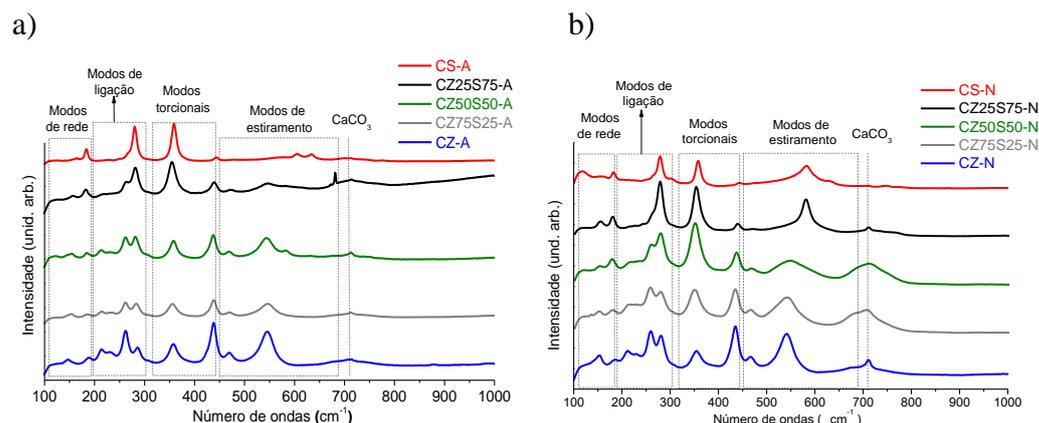
A literatura reporta que o estannato de cálcio ($CaSnO_3$), em relação às simetrias, apresenta 57 modos de fônon, dentre os quais, 25 modos são ativos no infravermelho, sendo eles, $\Gamma_{\text{Infraverlho}} = 9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$ (MAUL et al., 2015; MOREIRA et al., 2015). Assim como para o zirconato de cálcio ($CaZrO_3$) é relatado $\Gamma_{\text{Infraverlho}} = 9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$ (ORERA et al., 1998). Vale ressaltar que estes modos são reportados entre 300 a 700 cm^{-1} para o $CaSnO_3$ e de 100 a 550 cm^{-1} para $CaZrO_3$. Nos espectros analisados neste trabalho, a frequência em que os espectros foram registrados está entre 4000 a 400 cm^{-1} .

Desta forma, a mudança do sal precursor não interferiu nos modos vibracionais ativos no infravermelho, para as regiões reportadas no gráfico 9 (a e b). Com a variação da intensidade dos modos vibracionais relacionados aos carbonatos de cálcio em relação ao sal precursor, posteriormente será avaliado os modos ativos no Raman.

5.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras do sistema CZS-A e CZS-N são apresentados no Gráfico 10 (a) e (b). Pode-se observar algumas mudanças no comportamento dos perfis dos espectros das amostras puras e substituídas com os modos vibracionais registrados. Nos quais estão relacionados aos modos de rede na região de 145 a 185 cm^{-1} , modos de ligação de 214 a 286 cm^{-1} , modos torcionais em $355 - 439\text{ cm}^{-1}$ e modos de estiramento entre $468 - 700\text{ cm}^{-1}$ (LUCENA et al., 2017; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009).

Gráfico 10 - Espectros Raman do sistema a) CZS-A, b) CZS-N em função da composição



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

No gráfico 10 (a), observa-se uma variação destes modos, em função da substituição do cátion no sítio B no sistema CZS-A. Os modos vibracionais de rede, flexão, torcional e de estiramento são representados na tabela 7, tanto os obtidos para o sistema em estudo quanto os valores relatados na literatura.

Tabela 7 - Frequências (cm⁻¹) das bandas de absorção do Raman e designações para as amostras CZS-A

MODOS	PRESENTE TRABALHO					CaZrO ₃ [#]	CaSnO ₃ [#]
	CS-A	CZ25S75-A	CZ50S50-A	CZ75S25-A	CZ-A		
Rede	-	156	-	-	145	145	145
	163	-	154	153	-	151	165
	182	183	-	-	-	172	183
	-	-	184	186	190	185	-
	230	-	214	-	-	193	230
Flexão (Sn-O/ Zr-O)	250	-	231	214	214	213	247
	-	262	-	-	230	229	265
	280	282	-	233	-	235	278
	-	-	262	262	262	263	-
	-	-	282	283	286	287	-
Torcional (Sn-O/ Zr-O)	359	355	-	-	-	310	354
	444	-	358	356	357	358	442
	-	-	-	438	-	423	-
Estiramento (Sn-O/ Zr-O)	-	439	437	-	438	439	-
	-	477	468	470	469	470	-
	-	546	543	546	545	548	-
	-	-	582	-	-	-	-

[#]TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

O número de bandas vibracionais observados na perovskita CaZrO_3 , na gama de frequências $100 - 800 \text{ cm}^{-1}$, e significativamente maior em relação à perovskita CaSnO_3 . Esta diferença sugere uma desordem na subrede BO_6 , sendo responsável pelo aparecimento de espectros de primeira ordem, característicos de dispersão das perovskitas (TARRIDA *et al.*, 2009). Os modos em 712 cm^{-1} aparecem devido à presença dos carbonatos de cálcio (LUCENA *et al.*, 2017), em concordância ao apresentado pelos padrões de Difração de Raios-X.

Os espectros vibracionais Raman estão em conformidade com a literatura para as composições do sistema CZS-A, apresentando especificidade e semelhança quanto ao seu comportamento de acordo com a substituição do cátion Sn^{4+} por Zr^{4+} (JR. *et al.*, 2018; KUNG; LIN; LIN, 2011; LUCENA *et al.*, 2017; ORERA *et al.*, 1998; ROSA *et al.*, 2015; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009). As soluções sólidas substituídas apresentaram características dos modos ativos no Raman, em relação as matrizes CS-A ou CZ-A, dependendo da quantidade majoritária do cátion substituinte. Com o CZ50S50-A que apresenta um perfil do espectro característico a uma mistura das composições de estanato de cálcio e zirconato de cálcio, podendo estar relacionado a ordem local e variação do grupo espacial. Além disso, o CZ50S50-A apresenta maior quantidade de modos vibracionais, devido a maior disputa do sítio B, por ter quantidades estequiométricas dos cátions Zr^{4+} e Sn^{4+} equivalentes.

As amostras do sistema CZS-N (Gráfico 10 b), exibiram um comportamento ligeiramente distinto em relação as amostras CZS-A, principalmente nos modos vibracionais de ligação e de estiramento, em termos do aumento do números de modos vibracionais com o aumento da substituição. As regiões do modo de rede (145 a 185 cm^{-1}) foram observadas, assim como os modos de ligação (214 a 286 cm^{-1}), os modos torcionais (355 a 439 cm^{-1}) e modos de estiramento (468 a 700 cm^{-1}) (LUCENA *et al.*, 2017; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009).

Na tabela 8 são apresentados os valores dos modos (ativos) vibracionais para o sistema CZS-N em relação aos modos ativos no Raman. Na frequência de $100 - 800 \text{ cm}^{-1}$ o CZ-N é a composição que apresenta a maior quantidade de modos vibracionais para este sistema. No CS-N há o surgimento de um modo ativo em 580 cm^{-1} , sendo um modo torcional característico das estruturas de estanatos (ALVES, 2007; ZHANG; TANG; YE, 2006).

Comparando as tabelas 7 e 8, verifica-se que a mudança do sal interferiu nos modos vibracionais das estruturas (CZS-A e CZS-N), assim como a intensidade dos

modos vibracionais. Tornando-se mais intensos para as amostras partindo de nitrato de cálcio, principalmente no modo localizado em 712 cm^{-1} (ANDRÉ *et al.*, 2014), conforme observado na literatura (ALVES *et al.*, 2007). Havendo também a variação do número de onda nos modos vibracionais existentes nos sistemas estudados.

Tabela 8 - Frequências (cm^{-1}) das bandas de absorção do Raman e designações para as amostras CZS-N

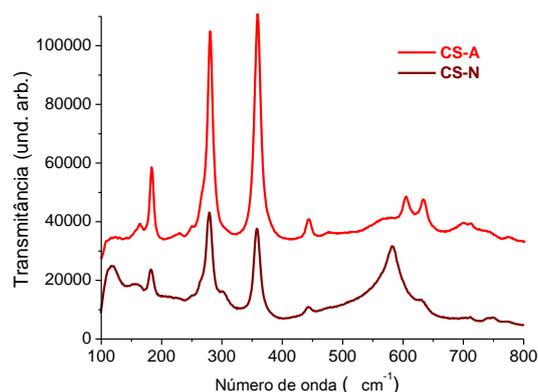
MODOS	PRESENTE TRABALHO					CaZrO ₃ [#]	CaSnO ₃ [#]
	CS-N	CZ25S75-N	CZ50S50-N	CZ75S25-N	CZ-N		
Rede	-	-	-	135	-	145	145
	155	154	153	153	153	151	165
	182	180	180	180	185	172	183
	-	-	-	-	-	185	-
Flexão (Sn-O/ Zr-O)	238	243	219	-	-	193	230
	251	-	-	215	211	213	247
	-	-	-	-	230	229	265
	279	280	-	-	-	235	278
	-	-	261	258	261	263	-
	300	-	280	281	281	287	-
Torcional (Sn-O/ Zr-O)	359	353	353	350	354	310	354
	440	439	436	435	435	358	442
	-	-	-	-	-	423	-
	-	-	-	-	-	439	-
Estiramento (Sn-O/ Zr-O)	580	-	-	-	-	-	-
	-	-	469	466	466	470	-
	-	-	550	544	540	548	-
	-	582	-	-	-	-	-

[#]TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

A literatura reporta que o estanato de cálcio, em relação as propriedades simétricas, apresenta todos os modos fônons descritos pela representação redutível: $\Gamma_{\text{total}} = 7A_g \oplus 5B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 7B_{3g} \oplus 8A_u \oplus 9B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 7B_{3u}$. Apresentando os modos de fônons não degenerados, nos quais 24 modos no Raman (MAUL *et al.*, 2015), sendo eles, segundo Moreira e colaboradores (2015) $\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 4B_{1g} + 7B_{2g} + 6B_{3g}$. Na ampliação da gráfico 10 (a) e (b), pode-se identificar para o CS-A, 12 modos vibracionais entre 100 e 800 cm^{-1} , e para o CS-N identifica-se 11 modos na mesma região (Gráfico 11) Maul e colaboradores (2015), reportam que em estudos anteriores são detectados de 9 a 12 modos, para amostras policristalinas. Quanto ao modo de vibração, denota-se que as bandas observadas em 163 , 182 , 280 , 359 , 444 cm^{-1} refere-se ao fônons A_g , a banda observada em 230 cm^{-1} corresponde ao fônons B_{1g} , já a banda em 250 cm^{-1} ao atribuída no fônons B_{3g} (MAUL *et al.*, 2015).

Gráfico 11 - Espectros Raman para CS-A e CS-N na região de 100 a 800 cm^{-1}



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Para o zirconato de cálcio, as atividades óticas para o grupo espacial P_{cmn} são: $\Gamma_{\text{total}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} + 8A_u + 10B_{1u} + 8B_{2u} + 10B_{3u}$ (ORERA *et al.*, 1998), nos quais a presença de 16 modos ativos no Raman, ao invés dos 24 modos ($\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$), foram reportados por Orera e colaboradores (1998) e Tarrida, Larguem, Madon (2009), 12 modos por JR *et al.*, (2018), além de 10 modos por Rosa *et al.*, (2015). No presente trabalho o CZ-A, há 4 fônons A_g (145, 262, 286, 357 cm^{-1}), um fônnon B_{1g} (230 cm^{-1}), outro fônnon associado a mistura de dois modos, $A_g + B_{1g}$ (438 cm^{-1}), 3 modos B_{2g} (190, 214, 469 cm^{-1}), e outra mistura de modos $A_g + B_{2g}$ em 545 cm^{-1} , apresentando 10 modos ativos, estando em conformidade com a literatura (ANDRÉ *et al.*, 2014; JR. *et al.*, 2018; ORERA *et al.*, 1998; ROSA *et al.*, 2015; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009).

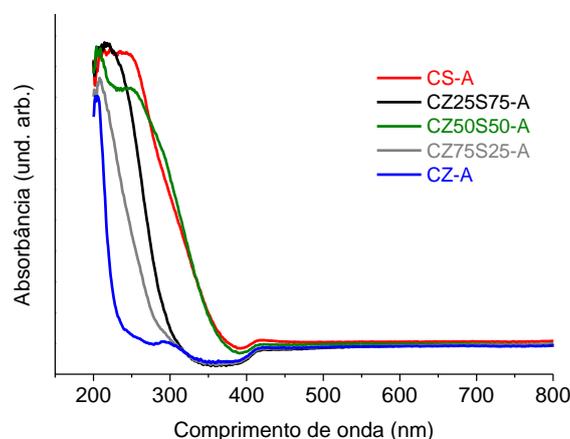
Para o CZ-N foram observado também 10 modos vibracionais. Nos quais, 3 fônons do tipo A_g em 261, 281 e 354 cm^{-1} , um modo B_{1g} em 230 cm^{-1} , 3 modos B_{2g} para 185, 211 e 466 cm^{-1} , 1 modo B_{3g} em 153 cm^{-1} , assim como as mituras dos fônons $A_g + B_{1g}$ (435 cm^{-1}) e $A_g + B_{2g}$ (540 cm^{-1}) ativos, como reportado na literatura (ANDRÉ *et al.*, 2014; JR. *et al.*, 2018; ORERA *et al.*, 1998; ROSA *et al.*, 2015; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009). Assim a mudança do sal precursor no zirconato de cálcio, não modificou a quantidade total de fonons ativos no Raman, mas sim o tipo, como o surgimento do modo B_{3g} para o CZ-N em 153 cm^{-1} , relação ao modo A_g para o material CZ-A, em 145 cm^{-1} . Além do deslocamento da frequência dos modos, de acordo com o sal precursor utilizado, assim como o surgimento de um modo distinto.. Vale resaltar que ambos os modos são reportados na literatura para

esta estrutura. Desta forma, o estudo para as curvas de absorção na região do Uv-Vis é realizado a fim de obter a energia de *gap* dos materiais.

5.4 Espectroscopia de absorção na região do Uv-Visível

As curvas de absorbância no UV-Visível das amostras do sistema CZS-A são apresentadas no Gráfico 12. As energias de *gap* para as amostras foram estimadas através do método de Wood e Tauc (1972). De acordo com o comportamento das bandas é possível informam as faixas energéticas dos elétrons ocupados e desocupados, bem como as transições que podem ocorrer da banda de valência para a abanda de condução (RIZWAN *et al.*, 2019)

Gráfico 12 – Espectros de absorção na região do ultravioleta visível para o sistema CZS-A, em função da composição



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

As curvas de absorção do espectro de Uv-Vis para CZS-A apresentam comportamento de estruturas cristalinas. A principal modificação em relação às concentrações do cátion Zr^{4+} , está na região entre 200 a 400 nm. A literatura reporta que estas bandas estão relacionadas as transferências de cargas entre o metal e o ligante (HUANG *et al.*, 2011; LUCENA *et al.*, 2017). O CS-A apresentou a curva de absorção em conformidade com a literatura (LUCENA *et al.*, 2017), entre a região de 200 a 400 nm uma maior absorção da curva definida. A amostra CZ-A com duas regiões de transição, característica do *gap* direto e indireto, estando relacionado às distorções que ocorrem ocorrentes em distintos graus no sítio octaedro das composições em função do substituinte do cátion B, assim como ao número de níveis intermediários no *band gap* (JR. *et al.*, 2018). Podendo afetar as estruturas de bandas

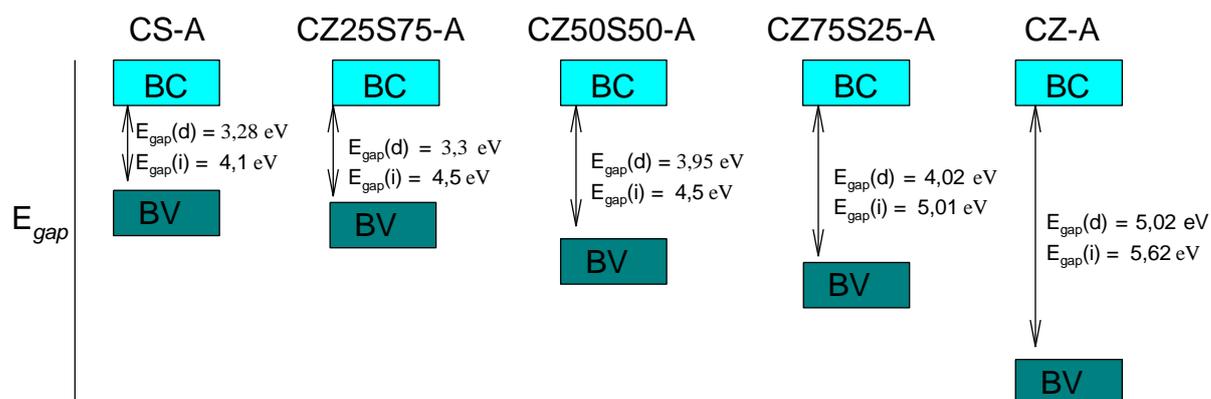
destes materiais, conforme se pode observar nos valores dos *band gap* direto e indireto do sistema na Figura 12, a partir das curvas de absorção (ANEXO A) conforme reportado na literatura (WANG et al., 2017a).

Os valores de E_{gap} dependem principalmente dos métodos de preparação e condições experimentais como calcinações, pureza do precursor, tempo de processamento. Estes fatores podem favorecer a inibição da formação dos defeitos estruturais e eletrônicos, da área que controla o grau da ordem estrutural e desordem do material e, conseqüentemente, o intermediário que se encontra no nível da banda (HONORIO et al., 2018).

Os valores de energia de *band gap* apresentados na Figura 12, estão em conformidade a avaliação feita para o sistema em estudo pelas espectroscopias de absorção na região do infravermelho, Raman e difração de raios-X. Uma vez que o aumento do cátion de Zr^{4+} no sistema promove diferentes graus de simetria, como evidenciado nos espectros Raman (Gráfico 12). No sistema CZS-A a variação da E_{gap} direto foi de 3,28 eV a 5,02 eV, já para o E_{gap} indireto foi de 4,1 a 5,62 eV, tendo o aumento dos *gaps* a medida que ocorre o aumento da concentração do cátion substituinte, demonstrando níveis intermediários existentes.

O baixo grau de simetria na região dos dodecaedros está relacionado a menor energia de *gap*, podendo ser referente aos distintos estados oxidativos dos cátions, as vacâncias dos oxigênios e impurezas, correlacionados assim aos defeitos estruturais (DOS SANTOS, 2017; HONÓRIO, 2018).

Figura 12 - Valores de energia do *gap* direto e indireto do sistema CZS-A, em função da composição

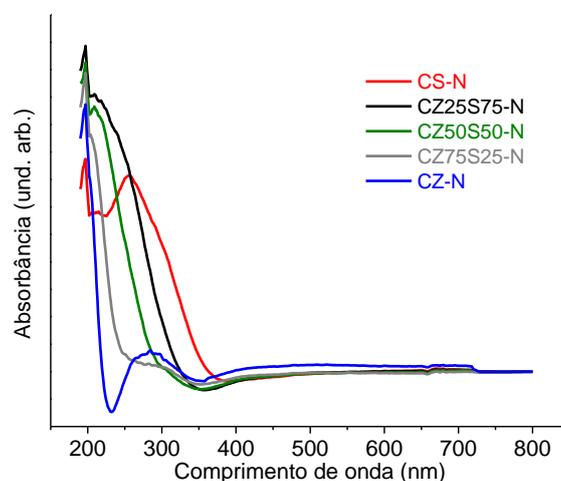


Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Para as curvas de absorção do espectro de Uv-Vis para CZS-N (Gráfico 13) a região entre 200 a 400 nm (transferência de cargas metal/ligante) apresenta um aumento de absorbância com o aumento da quantidade de Zr^{4+} , conforme demonstrado no gráfico 13. O comportamento das curvas de absorção na região do Uv-Vis para CZS-N demonstra-se distinto de CZS-A, sendo uma evidência da influência do sal precursor, estando em concordância com as demais técnicas de caracterização abordadas no presente estudo.

A composição CS-N apresentou duas bandas na região de máxima absorbância em 200 a 300 nm, como reportado por Lucena e colaboradores (2017), distinto do apresentado para CS-A (Gráfico 12). Desta forma, variações nas regiões de absorção um caráter que afeta as estruturas de bandas destes materiais, conforme se pode observar nos valores dos *band gaps* do sistema na Figura 13.

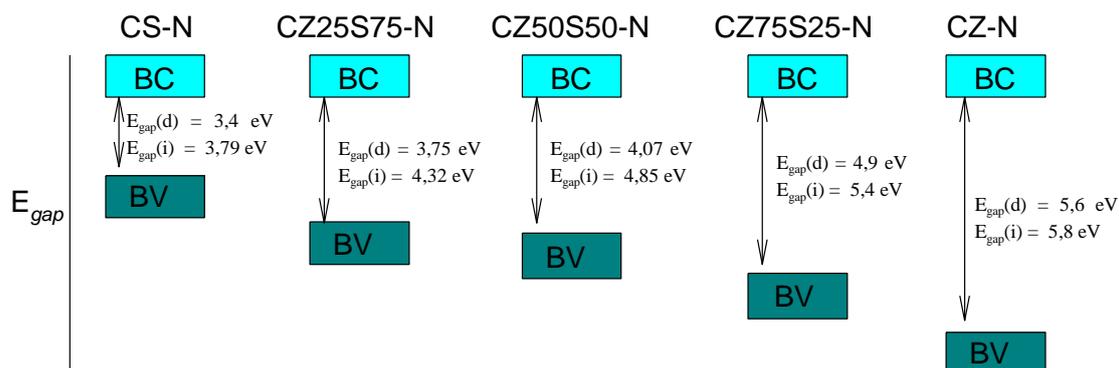
Gráfico 13 - Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível para o sistema CZS-N, em função da composição



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

A Figura 13, apresenta as energias de *gap* direto e indireto para os materiais do sistema CZS-N, indicando a variação de 3,4 eV para 5,6 eV para o *gap* direto e de 3,79 a 5,8 eV para o *gap* indireto devido às variações de simetria-assimetria, como evidenciado nos espectros Raman (Gráfico 12).

Figura 13 - Valores de energia do *gap* direto e indireto sistema CZS-N, em função da composição



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Pode denotar um aumento gradativo das energias com a substituição do cátion, conforme apresentado na Figura 13, o que esta em conformidade com a maior ordem a curto alcance para a estrutura CZ-N e a maior desordem a curto alcance para CS-N, assim sendo, havendo a interferência estrutural conforme reportado na literatura (DOS SANTOS, 2017; HONÓRIO, 2018).

A literatura reporta que o CaSnO_3 apresenta um *band gap* de 4,2 eV quando sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, tendo a região de maior energia de absorção observada entre 4,5-6,0 eV. Esta região é atribuída as bandas de transferência de carga dos íons do metal ligante no sitio octaedro, sendo a transição de um orbital $2p$ não ligante do oxigênio para um orbital $\text{Sn } 5s\text{-O}2p \sigma^*$ (LUCENA et al., 2017; MIZOGUCHI; ENG; WOODWARD, 2004). A banda de valência está sendo ocupada pelo oxigênio e a banda de condução pelo estanho, tendo a vacância do oxigênio para o estanato de cálcio neutra (ANDRADE, 2016). Apresentando para o CS-A e CS-N energias de *gap* direto de 3,28 e 3,4 eV respectivamente, abaixo do reportado na literatura (LUCENA et al., 2017).

O CaZrO_3 apresenta uma elevada energia de *gap*, devido às transições eletrônicas que ocorrem do orbital d do zircônio para o orbital p do oxigênio (ANDRÉ, 2013). No método de síntese os Precursores Poliméricos, a E_{gap} para este material foi reportado na literatura de 5,7 eV experimentalmente e de 6,23 eV teoricamente (CABELLO et al., 2014). As curvas de absorção para as amostras com Zr (Gráficos 12 e 13), apresentam duas regiões de absorção, para o CZ-A com valores referentes ao *gap* direto e indireto, nos quais podem ser atribuídas ao *gap* das fases não estequiométricas de cálcio-zircônio e CaZrO_3 , resultando em E_{gap} . De acordo com a

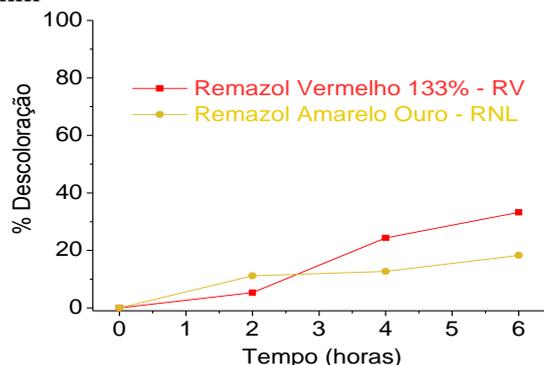
literatura estas regiões apresentam um nível de mais baixa energia (2,9 eV) e outro com uma energia mais alta (4,9 eV), respectivamente. A literatura relaciona esta transição a ausência do oxigênio na rede, ocasionando os defeitos de médio alcance desestabilizando assim a estrutura eletrônica, na qual ocasiona distintos E_{gap} (JR. *et al.*, 2018).

Assim os diferentes graus de ordem-desordem podem favorecer positivamente a migração de elétrons na estrutura de banda dos materiais. Como observado nos sistemas CZS-A e CZS-N, há uma maior organização a curto em CZS-N, por apresentar os maiores valores de E_{gap} direto. Conforme observado por Oliveira (2013) no sistema $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$, a diminuição da energia de gap quando ocorre o aumento de Ti^{4+} . Desta forma, as distorções estruturais que ocorrem podem interferir na eficiência dos materiais no processo de degradação dos azos corantes.

5.5 Testes fotocatalíticos

Para avaliar a eficiência dos sistemas CZS-A e CZS-N em fotocatalise, testes fotocatalíticos foram realizados com dois tipos de corantes monoazos: o Remazol Vermelho 133% (RV) e o Remazol Amarelo Ouro (RNL) a 5 ppm, sob radiação do tipo UV-C por 6 horas. Tendo os parâmetros como: eficiência da radiação no processo de descoloração dos corantes azos, a capacidade adsorptiva dos óxidos e o tipo de semicondutor, estudados. O gráfico 14 apresenta a porcentagem da radiação no processo de descoloração, foi observado para os corantes uma diminuição na região de 520 nm para o RV e 412 nm para o RNL (APÊNDICE C) responsável pela coloração dos azos corantes.

Gráfico 14 - Porcentagem de descoloração para o RV para 520 nm e RNL em 412 nm



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

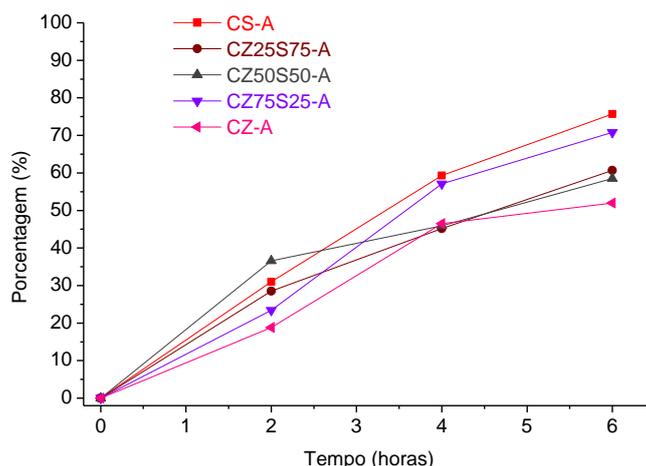
O tempo de exposição a radiação é um fator que influencia nos resultados de descoloração dos corantes (SILVA et al., 2012) apresentando o tempo de 6 horas o com maior eficiência (Gráfico 14). Para o Remazol vermelho ocorre a porcentagem mais alta, em torno de 33%, já o RNL é de 18 % , demonstrando a resistência dos corantes têxteis a radiação do tipo UV-C (SILVA, 2015; TEIXEIRA, 2015).

Em relação aos dados de adsorção para o Remazol vermelho (APÊNDICE D e E), foi observado que não há atividade adsortiva significativa dos óxidos misto dos sistemas CZS-A e CZS-N, levando em consideração que a porcentagem foi inferior a 3%. Nas amostras CZ25S75-A e CZ75S25 - A, teve uma pequena variação das curvas, ou seja, houve diminuição da intensidade das curvas de RV, tendo para CZ25S75-A um aumento de absorbância. Podendo relacionar a estabilidade do equipamento, contudo é necessário avaliar a repetibilidade do equipamento, vale ressaltar que não houve mudança de temperatura e volume, e que as curvas de 24 h e 0 h são próximas. Os mesmo fatores devem ser levados em consideração para a avaliação das curvas em A CZ75S25 - A. Diante do exposto, pode-se indicar que o tipo de mecanismo reacional no sistema de fotocatalise heterogênea é indireto, já que o processo de adsorção não foi favorecido, conforme relatado na literatura (LUCENA et al., 2017).

Para os testes fotocatalíticos, a eficiência dos semicondutores variou para os sistemas CZS-A e CZS-N (Gráficos 17 e 18) para o corante o Remazol vermelho 133% (APÊNDICE F e H), tendo o tipo de semiconductor um fator interferente nos resultados, assim como o tipo de sistema (CZS-A e CZS-N). No sistema CZS-A todos os matérias apresentaram um poder de descoloração de no mínimo 52%, tendo a maior eficiência para CS-A de 75,7%, seguido de CZ75S25-A com 70% (Gráfico 17). O CS-A apresentou a menor energia de *gap*, o que favorece a excitação eletrônica do semiconductor durante o processo de fotocatalise. Apesar de ele não tem o menor tamanho de cristalito, mas as assimetrias que ocorrem nesta estrutura favorecem este resultado.

A eficiência de CZ75S25-A pode ser justificada pelas características estruturais, devido ao tamanho de cristalito (14,68 nm), sendo este o segundo menor no sistema CZS-A. Apesar do alto valor de E_{gap} (4,3 eV) quando comparada as demais composições do sistema (Ver Figura 12), apresenta uma alta eficiência o que pode estar relacionada às transições energéticas e as distorções promovidas nos octaedros.

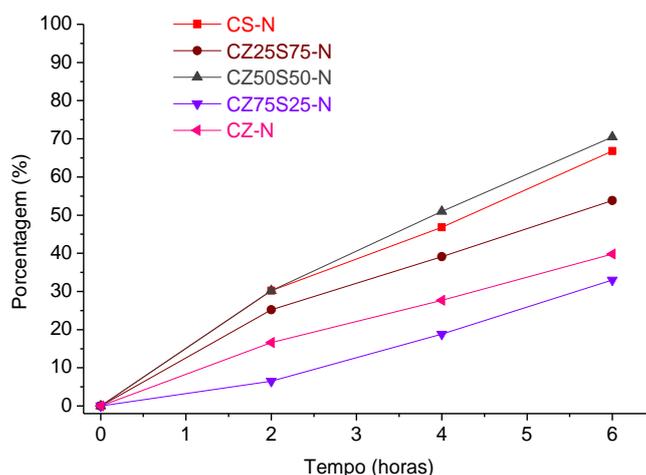
Gráfico 15- Porcentagem de descoloração para o RV diante os semicondutores CZS-A



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

O uso do sistema CZS-N para o Remazol vermelho, apresentou resultados de descoloração apresentaram-se distintos do CZS-A. A composição CZ75S25-N apresentou a menor eficiência, em torno de 33% (Gráfico 18). Este resultado pode estar relacionado apenas a eficiência da radiação (fotólise). O resultado mais satisfatório foi para o CZ50S50 - N com 70,5% para a descoloração, o que deve estar relacionado a sua maior área de superfície - contudo faz-se necessário realizar o BET; devido ao pequeno tamanho de cristalito, bem como as distorções na estrutura, devido a competição dos cátions. Em suma, a atividade fotocatalítica variou de acordo com os sistemas CZS-A e CZS-N em relação ao corante.

Gráfico 16 - Porcentagem de descoloração para o RV diante os semicondutores CZS-N



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

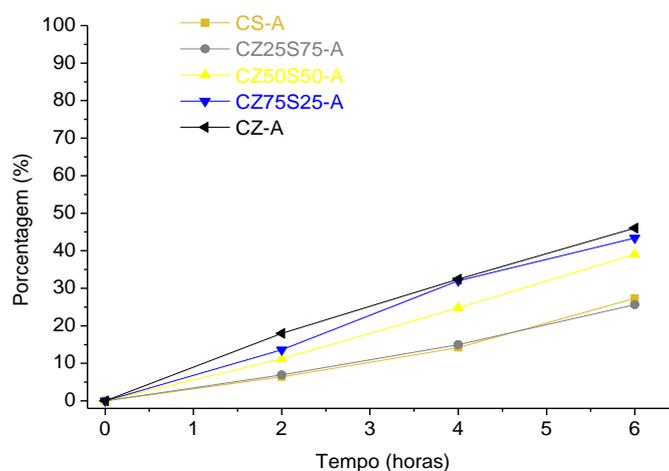
Em relação a mudança do sal precursor (acetato e nitrato de cálcio), há uma mudança de resultados com relação ao óxido que apresentou a maior eficiência para o CZS-A em relação ao Remazol vermelho. Contudo em relação a termos quantitativos, ou seja, porcentagem de descoloração, não houve mudanças significativas em 6 h, contudo o comportamento durante o intervalo de tempo até 4 horas foi variável. Podendo estar relacionado tanto a variação da energia de *gap*, quanto às distorções que ocorrem na estrutura ABO_3 , já que a houve uma variação no tipo de modos ativos para as estruturas.

Para o Remazol amarelo ouro, os testes adsorptivos com os sistemas CZS-A e CZS-N (APÊNDICE H e I) apresentaram resultados semelhantes, tendo um pequeno aumento na absorbância como o passar do tempo, distinto do que é reportado pela literatura, quando o $CaSnO_3$ é usado como catalisador (LUCENA *et al.*, 2017). Este caráter pode estar relacionado ao processo de separação do corante/semicondutor, tendo em vista que estudos comparativos com o corante e com o sistema corante/semicondutor (APÊNDICE J) foram realizados, nos quais apresentaram este aumento de absorbância apenas quando há a presença destes óxidos. Vale ressaltar que não houve variação de volume no sistema, indicando que não ocorreu a evaporação de água.

Em relação aos testes fotocatalíticos os resultados do RNL foram inferiores ao Remazol vermelho 133%. Estando de acordo com a literatura na qual afirma que, corantes com uma maior cadeia carbônica tende a ser descoloridos mais facilmente (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2017). No sistema CZS-A, o CS-A (Gráfico 21) apresentou uma pequena eficiência na descoloração do RNL, sendo de 27,3%. Distinto do obtido na literatura por Lucena e colaboradores (2017), no qual obteve no mínimo 34% de descoloração do RNL para o $CaSnO_3$. Assim o resultado mais expressivo para este sistema (CZS-A) em 6 horas foi para o CZ-A, com 46%. Apesar da baixa E_{gap} e das distorções presentes nas estruturas, o meio reacional, ou seja, o pH influência nos resultados de descoloração (LUCENA *et al.*, 2017), sendo um fator a ser estudado alternativa para aperfeiçoar os resultados. Lucena e colaboradores observou uma melhor eficiência para o pH=3. Por outro lado, o meio reacional (pH=5) do sistema, favoreceu a atividade de descoloração para o CZ-A em 46%, apesar de ser a estrutura com o mais alto *gap*. Assim não só o caráter da estrutura é um fator que influência a performance dos óxidos na descoloração de azos corantes, mas também o meio reacional (LUCENA *et al.*, 2017), concentração do semicondutor e do corante (LIMA

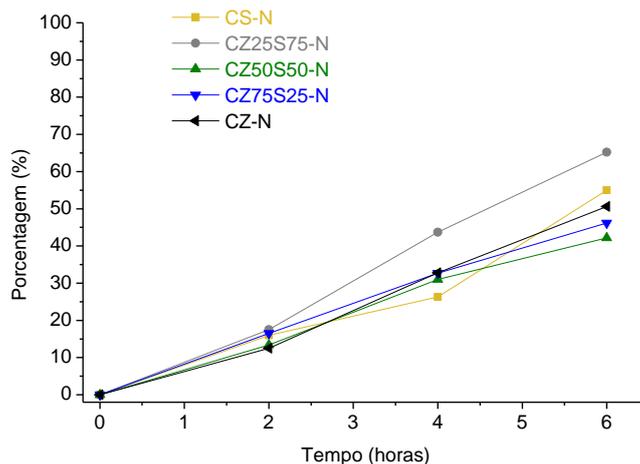
et al., 2014). Deste modo, uma gama de fatores precisam ser investigados, a fim de aperfeiçoar os resultados.

Gráfico 17 - Porcentagem de descoloração para o RNL diante os semicondutores CZS-A



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Gráfico 18 - Porcentagem de descoloração para o RNL diante os semicondutores CZS-N



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Para o sistema CZS – N no RNL (Gráfico 22) os percentuais de descoloração foram maiores percentualmente do que os apresentados para o CZS-A (Gráfico 21). Nesse sistema, o CZ25S75-N apresentou a mais alta eficiência de 65,2%, havendo um aumento de 254,69% quando comparado com a descoloração do RNL mediante o semicondutor CZ25S75-A. Outro fator a ser levado em consideração, é o tamanho do cristalito, no qual no sistema CZS – A é menor do que o do CZS-N, contudo este fator

influenciou os resultados de descoloração no RNL. No entanto as características estruturais destes materiais foram primordiais para a eficiência na descoloração, já que o RNL é reportado na literatura com uma descoloração de 51%, usando 10 mg de CaSnO_3 em 15 mL de uma solução a 10 ppm (LUCENA *et al.*, 2017).

A variação do sal precursor, bem como o tipo de corante utilizado, irão interferir na eficiência de descoloração de azos corantes, assim para um sistema de efluentes com distintos tipos de corantes. Para obter a melhor eficiência do processo de descoloração faz-se necessário um estudo mais aprofundado de otimização; utilizando apenas um tipo de semicondutor, já que para o Remazol vermelho o CS-A apresentou a melhor eficiência (75,7%) e para o RNL o CZ25S75-N é o mais eficaz (65,2%).

De acordo com a literatura o meio reacional irá influenciar nas forças coulombianas atrativas e repulsivas do sistema, ou seja, entre o azo corante e a perovskita. Tendo para o RNL o grupo amido desprotonado em $\text{pH}=6$, e os grupos sulfônicos e de sulfatos em pH em torno de 3, para os azos corantes (LUCENA *et al.*, 2017); já para o RV o pKa é de 6,2 conforme reportado na literatura (CHAVES, 2009). Por outro lado, um estudo de PCZ faz-se necessário para observar qual região é carregada negativamente e positivamente para todos os semicondutores, a fim de aperfeiçoar os resultados. Já que a variação de pH altera o estado de ionização da superfície dos óxidos e conseqüentemente a de degradação dos corantes. Vale ressaltar que o processo de adsorção não pode ser descartado devido as cargas que são fotogeradas (TEIXEIRA *et al.*, 2019).

6 CONCLUSÃO

Os óxidos a base de $\text{CaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ foram sintetizados com sucesso pelo método dos precursores poliméricos com dois tipos sais precursores de cálcio, o acetato e o nitrato. De acordo com as análises de DRX e cartas ICDD os materiais apresentam fase ortorrômbica com grupos espaciais $Pbnm$ em CaSnO_3 e $Pnma$ para o CaZrO_3 . Indicando a substituição do cátion Sn^{4+} por Zr^{4+} na rede pelo deslocamento dos picos para menores valores do ângulo de Bragg, e o aumento do volume da célula unitária. A substituição nos sistemas CZS-A e CZS-N ocasiona estruturas mais distorcidas na região dos octaedros e dodecaedros, sendo evidenciado pelos valores de FWHM, tamanho dos cristalitos e espectros UV-Vis e Raman. Em relação aos valores de volume de célula unitária, TC, FWHM e CR, verificou-se que a mudança do sal influenciou estes parâmetros, bem como a substituição do cátion no sistema CZS para todas as amostras. Sendo que, as amostras obtidas com o nitrato de cálcio apresentaram maior de simetria a longo alcance.

Em relação as análises de IR, as estruturas apresentaram bandas mais estreitas e um sistema mais organizado quando ocorre as menores substituições nos sítios octaedros, favorecendo maior ordenação na região dos octaedros nas perovskitas. Em concordância com os espectros Raman, a partir dos quais, foi possível observar que a substituição do cátion interferiu nos modos ativos destes materiais, independente do sal precursor. Em relação aos modos ativos no Raman, a mesma quantidade é verificada para os sistemas CZS-A e CZS-N, apresentando relaxamento estrutural devido as menores distorções estruturais. As quais geram nos espectros uma redução na intensidade das bandas, devido ao aumento de simetria. Através dos espectros de absorção de Uv-vis, obtem-se uma variação da E_{gap} direto de 3,28 a 5,02 eV e E_{gap} indireto 4,1 a 5,63 eV para o sistema CZS-A, e de 3,4 a 5,6 eV –gap direto; e 3,79 a 5,8 eV para o gap indireto no sistema CZS-N. O maior valor de E_{gap} para o CaZrO_3 por ser o material mais organizado, assim como associar as transições eletrônicas dos materiais a esta variação, independente do sal precursor. Para os resultados de fotocatalise heterogênea, verificou-se que o conjunto do sistema favorece a atividade catalítica, ou seja, as distorções das estruturas com a substituição do cátion, a variação do tipo de sal precursor de cálcio; sendo a incidência da radiação um fator primordial para a ativação dos semicondutores no processo de descoloração dos corantes, devido a E_{gap} . Como verificado, nas curvas do espectro UV-Vis para os testes de fotólise e

adsorção para os óxidos no RV e RNL. O comportamento dos óxidos foram distintos em relação ao corante, estando relacionado ao caráter estrutural, bem como ao meio reacional em que se encontra o sistema. A melhor descoloração para o Remazol vermelho foi de 75,7 % no semicondutor CS-A, já no RNL foi de 65,2% com o CZ25S75-N. Assim a viabilidade do estudo do sal precursor de cálcio proporciona uma otimização nos resultados de descoloração de azos corantes, apresentando especificidades em relação a maior descoloração de azos corantes.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista o potencial dos materiais CZS-A e CZS-N faz-se necessário uma maior investigação dos mesmos:

- Analisar as estruturas pelas técnicas com o MEV, BET, FRX e Refinamento de Rietveld;
- Realizar testes de Ponto de Carga Zero (PCZ) para os corantes RV e RNL;
- Desenvolver um suporte para os materiais com os melhores resultados, a fim de reutiliza-lós nos processos de fotocatalise heterogênea;
- Investigar os semicondutores após os testes, visando avaliar como a estrutura se comporta.
- Realizar estudos com marcadores para elucidar os mecanismos reacionais, conforme proposto pela literatura (TEIXEIRA et al., 2019).

REFERÊNCIAS

- AGUILAR, Z. G. et al. Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 44-52, 2017
- AKGENC, B. et al. First – principles calculations on stability and mechanical properties of various ABO_3 and their alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 315–324, 2018.
- ALVES, M. C. et al. Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovskitas do tipo $LaNiO_3$. **Cerâmica**, v. 57, p. 305–309, 2011.
- ALVES, M. C. F. et al. $CaSnO_3$ BY THE POLYMERIC PRECURSOR METHOD. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 763–766, 2007.
- ALVES, M. C. F. et al. Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1–2, p. 507–512, 2009.
- ALVES, M. C. F. $Ca_{1-x}Sr_xSnO_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1): filmes obtidos por métodos físicos e químicos e pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos. **Tese de doutorado** - Programa de Pós graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, 2011.
- ALVES, M. C. F. Síntese e Caracterização do Sistema $Ca_{1-x}Sr_xSnO_3$. **Dissertação de mestrado** - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, 2007.
- ALVES, M. C. F. et al. Influence of the network modifier on the characteristics of MnO_3 ($M=Sr$ and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 199, p. 34–41, 2013.
- ANDRADE, J. M. DE. Teoria do funcional da densidade aplicada na Caracterização do Catalisador $CaSnO_3$. **Tese de doutorado** - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.
- ANDRÉ, R. S. Zirconato de Cálcio: Um estudo para aplicação como sensor de umidade. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos,, 2013.
- ANDRÉ, R. S. et al. Synthesis by a chemical method and characterization of $CaZrO_3$ powders: Potential application as humidity sensors. **Ceramics International**, v. 40, n. PB, p. 16627–16634, 2014.
- ARTINI, C. et al. Stability of interlanthanide perovskites ABO_3 ($A=La-Pr$; $B=Y, Ho-Lu$). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 91, p. 93–100, 2016.
- AUGUGLIARO, V. et al. Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis : An

Overview of Their Distinctive Features. **Elsevier B.V.**, 2019.

AYDI, A. et al. X-ray diffraction, dielectric measurements and Raman spectroscopy. Studies of the $(1-x)\text{CaSnO}_{3-x}\text{NaNbO}_3$ solid solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, n. 1–2, p. 222–226, 2008.

AZAM, S.; NAZIR, S. Formation energetics and magnetism in Ca/TM doped CaZrO_3 : DFT investigation. **Physica B: Condensed Matter**, v. 546, n. June, p. 54–58, 2018.

BAYAT, S.; GHANBARI, D.; SALAVATI-NIASARI, M. Pechini synthesis of Co_2SiO_4 magnetic nanoparticles and its application in photo-degradation of azo dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 223–231, 2016.

BELMAN-RODRIGUEZ, C. et al. Synthesis and characterization of BGO with different chelating compounds by the polymeric precursor method, and their effect on luminescence properties. **Ceramics International**, v. 44, n. 13, p. 15618–15621, 2018.

BENVENUTTI, E. V. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.

BRADHA, M. et al. Solid state synthesis and analyses of $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Ta}_2)\text{O}_{11}$ complex perovskite with reduced heat treatment steps. **Materials Characterization**, v. 128, n. December 2016, p. 142–147, 2017.

BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014.

BRASLAVSKY, S. E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)*. v. 83, n. 4, p. 931–1014, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 053, p. 58-63, 2005.**

BRESOLIN, B.; HAMMOUDA, S. BEN; SILLANPÄÄ, M. Methylammonium iodo bismuthate perovskite (CH_3NH_3) $_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ as new effective visible light-responsive photocatalyst for degradation of environment pollutants. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 376, n. February, p. 116–126, 2019.

BRIK, M. G.; MA, C. G.; KRASNENKO, V. First-principles calculations of the structural and electronic properties of the cubic $\text{CaZrO}_3(001)$ surfaces. **Surface Science**, v. 608, p. 146–153, 2013.

BURKINSHAW, S. M.; SALIHU, G. The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 1 an overview. **Dyes and Pigments**, v. 161, p. 519–530, 2019.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018.

CABELLO, G. et al. Photochemical synthesis of $AZrO_{3-x}$ thin films (A=Ba, Ca and Sr) and their characterization. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 7761–7768, 2014.

CANIMOGLU, A. et al. Catholuminescence properties of rare earth doped $CaSnO_3$ phosphor. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 99, p. 138–145, 2015.

CATANHO, M. et al. Artigo. v. 29, n. 5, p. 983–989, 2006.

CERVANTES, T. N. M. .; ZAIA, D. A. M. .; SANTANA, H. DE. ESTUDO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOBRE Ti/TiO₂ NA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS. **Quimica Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, 2009.

CHAROONSUK, T. et al. Sonochemical synthesis of monodispersed perovskite barium zirconate ($BaZrO_3$) by using an ethanol-water mixed solvent. **Ceramics International**, v. 41, n. S1, p. S87–S94, 2015.

CHAVES, J. A. P. ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS SOBRE QUITOSANA: CONDIÇÕES, MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO. **Tese de doutorado** - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

CHEN, J. et al. Visible-light-enhanced photothermocatalytic activity of ABO_3 -type perovskites for the decontamination of gaseous styrene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 146–154, 2017.

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Applied Catalysis B : Environmental Graphene / semiconductor nanocomposites (GSNs) for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes : A review. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 160–161, p. 307–324, 2014.

CHUNG, K. Azo Dyes anh Human Health: A review. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 34, n. 4, p. 1–60, 2016.

COPETE-PERTUZ, L. S. et al. Decolorization of Reactive Black 5 Dye by Heterogeneous Negro Remazol B mediante fotocatalisis heterogénea con Descoloração do corante sintético Negro Remazol B por fotocatalise heterogênea **Resumen Materials and Methods Chemicals**. v. 47, n. 63, p. 36–44, 2018.

CULLITY, B. D. **Elements of diffraction**. 2nd Eddition, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Phillippines, 1978.

DE ASSIS, G. C. et al. Conversion of “waste Plastic” into Photocatalytic Nanofoams for Environmental Remediation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 9, p. 8077–8085, 2018.

DEMIRCIVI, P.; SIMSEK, E. B. Visible-light-enhanced photoactivity of perovskite-type W-doped $BaTiO_3$ photocatalyst for photodegradation of tetracycline. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 774, p. 795–802, 2019.

DEPIANTI, J. B. ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS E MAGNÉTICAS EM COMPOSTOS DE $Ca_{(2-x)}A_{(x)}MnReO_6$ COM A = Y, Ce. **Tese de**

doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.

DOS SANTOS, G. L. L. Estanatos de cálcio (CaSnO_3) dopados com Fe^{3+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} aplicados na fotodegradação de Remazol Amarelo Ouro e na redução de NO com CO ou NH_3 . **Tese de doutorado** - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, 2017.

EVANGELINE, B.; ABDUL AZEEM, P. Temperature optimization of CaZrO_3 nanophosphors by structural and photoluminescence studies. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 10, p. 3901–3907, 2016.

FARHADI, S.; MAHMOUDI, F. Improving the adsorption ability of perovskite-type LaNiO_3 nanomaterial towards organic dyes by hybridizing with phosphotungstic acid. **Polyhedron**, v. 169, p. 39–50, 2019.

FATIMA, M. et al. A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. **Journal of Molecular Liquids**, 2017.

FENG, L. M. et al. Formability of ABO_3 cubic perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 4, p. 967–974, 2008.

FUJISHIMA, A. .; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature Publishing Group**, v. 238, p. 37–38, 1972.

GALUSKIN, E. V. et al. Lakargiite CaZrO_3 : A new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia. **American Mineralogist**, v. 93, n. 11–12, p. 1903–1910, 2008.

GALUSKIN, E. V. et al. Megawite, CaSnO_3 : a new perovskite-group mineral from skarns of the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. **Mineralogical Magazine**, v. 75, n. 5, p. 2563–2572, 2011

GALVÃO, S. B. Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método de pechini. **Dissertação de mestrado** - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

GARZA-CAMPOS, B. et al. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 34–42, 2016.

GAUDON, M. et al. CaSn(OH)_6 hydroxides, CaSnO_3 oxides and CaSnF_6 fluorides: Synthesis and structural filiation. Cationic environment impact on Pr^{3+} -doped compounds luminescence. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 265, n. June, p. 291–298, 2018.

GORDO, V. O. . et al. Visible to infrared low temperature luminescence of Er^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+} in CaSnO_3 phosphors. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 99, p. 69–76, 2015.

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 97–126, 2016.

GUPTA, M. et al. Physico-chemical analysis of pure and Zn Doped Cd ferrites ($Cd_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) nanofabricated by Pechini sol-gel method. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 116, p. 75–85, 2015.

HAO, J.; ZHAI, J.; CHEN, H. Materials Science & Engineering R Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics. **Materials Science & Engineering R**, v. 135, p. 1–57, 2019.

HE, Z.; SUN, X. Y.; GU, X. Enhancements of luminescent properties of $CaZrO_3:Eu^{3+}$ by A^+ ($A = Li, Na, K$). **Chemical Physics**, v. 513, n. May, p. 94–98, 2018.

HONORIO, L. M. C. et al. Alkaline earth stannates applied in photocatalysis : prospection and review of literature (Estanatos de metais alcalinos terrosos aplicados em fotocatalise. **Cerâmica**, v. 64, p. 559–569, 2018.

HONÓRIO, L. M. C. Propriedade fotocatalítica de $SrSnO_3$ e derivados: Eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, 2018.

HOSEINI, S. N. et al. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by Co-doped $TiO_2(Co/TiO_2)$ nanoparticles and Co/TiO_2 containing mixed matrix membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, p. 124–134, 2017

HOSOGI, Y.; KATO, H.; KUDO, A. Visible light response of $AgLi_{1/3}M_{2/3}O_2$ ($M = Ti$ and Sn) synthesized from layered Li_2MO_3 using molten $AgNO_3$. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, p. 647–653, 2008.

HOSSAIN, A.; ROY, S.; SAKTHIPANDI, K. The external and internal influences on the tuning of the properties of perovskites : An overview. **Ceramics International**, v. 45, n. 4, p. 4152–4166, 2019.

HUANG, J. et al. Synthesis and luminescence properties of the red phosphor $CaZrO_3:Eu^{3+}$ for white light-emitting diode application. v. 9, n. 4, p. 975–979, 2011.

IBIAPINO, A. L. et al. Síntese e caracterização de $CaZrO_3$ e $BaZrO_3$ nanoestruturados. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 762–767, 2013.

ISLAM, M. A.; RONDINELLI, J. M.; SPANIER, J. E. Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations : theory and applications. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 175902, 2013.

JR., W. D. M. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis followed by heat treatment: A new route to obtain $CaZrO_3$. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 953–958, 2018.

JUNIOR, E. B. et al. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, n. 2005, p. 185–193, 2009.

KARCI, F.; KARCI, F. Synthesis and tautomeric structures of some novel thiophene-based bis-heterocyclic monoazo dyes. **Journal of Molecular Structure**, v. 1024, p. 117–122, 2012.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods : A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. February, p. 4676–4697, 2018.

KATYAYAN, S.; AGRAWAL, S. Synthesis and Investigation of Structural and Optical Properties of Eu^{3+} Doped CaZrO_3 Phosphor. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 8, p. 8016–8024, 2017.

KAUSAR, A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay : A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.

KHATRI, A. et al. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 50-57, 2015.

KENNEDY, B. J.; PRODJOSANTOSO, A. K.; HOWARD, C. J. Powder neutron diffraction study of the high temperature phase transitions in NaTaO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, p. 6319–6327, 1999.

KESIĆ, Ž. et al. Assessment of CaTiO_3 , CaMnO_3 , CaZrO_3 and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ perovskites as heterogeneous base catalysts for biodiesel synthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 143, p. 162–168, 2016.

KONG, J. et al. Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives. **Catalysis Today**, n. February, p. 0–1, 2018.

KONG, J. et al. Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal : Current status and future perspectives. **Catalysis Today**, v. 327, n. February 2018, p. 47–63, 2019.

KUMAR, A. et al. Structural distortion , ferroelectricity and ferromagnetism in $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, p. 619–625, 2017.

KUNG, J.; LIN, Y. J.; LIN, C. M. Phonon behavior of CaSnO_3 perovskite under pressure. **Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 22, 2011.

LANG, J.-F. et al. Effect of MgO on thermal shock resistance of CaZrO_3 Ceramic. **Ceramics International**, n. August, p. 3–7, 2018.

LANG, M. et al. Swift heavy ion-induced amorphization of CaZrO_3 perovskite. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, , v. 286, p. 271–276, 2012.

LAZARO, R. S. Estudo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO_3 e $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). **Tese de Doutorado** - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos, 2006.

LEAL, C. S. M. Solubilidade de corantes Azo. **Dissertação de Mestrado**. Universidade da Beira do Interior, Covilhã, 2011.

LI, Y. et al. Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 8, p. 4511–4516, 2016.

LIANG, Z. et al. Enhancement of green long lasting phosphorescence in $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ by addition of alkali ions. **Physica B: Condensed Matter**, v. 412, p. 36–40, 2013.

LIANG, J. et al. An integrated permanganate and ozone process for the treatment of textile dyeing wastewater : Efficiency and mechanism. **Journal of Cleaner Production**, v. 204, p. 12–19, 2018.

LIMA, A. R. F. Propriedades Elétricas e Estruturais do Niobato de Potássio e Estrôncio Obtido pelo Método de Pechini. **Tese de Doutorado** - Programa de Pós-Graduação em Química Universidade Federal de São Carlos, 2015.

LIMA, G. G. C. et al. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO_2 e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 22–27, 2014.

LIMA, M. M. DE et al. Production of $\text{Ba}_2\text{AlNbO}_6$ Ceramics and Study of their Stability in Crude Petroleum for the Conservation of Metallic Sensing Elements Used in Petroleum Extraction . **Experimental Details**. v. 21, n. 5, 2018.

LIU, C. et al. A brief review on the lead element substitution in perovskite solar cells. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 1054–1066, 2018.

LIU, Q. et al. Structure and band gap energy of CaSnO_3 epitaxial films on LaAlO_3 substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 717, p. 55–61, 2017a.

LIU, W. et al. Simultaneous decolorization of sulfonated azo dyes and reduction of hexavalent chromium under high salt condition by a newly isolated salttolerant strain *Bacillus circulans* BWL1061. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 141, p. 9-16, 2017b.

LOCOCK, A. J.; MITCHELL, R. H. Perovskite classification: An Excel spreadsheet to determine and depict end-member proportions for the perovskite- and vapnikite-subgroups of the perovskite supergroup. **Computers and Geosciences**, v. 113, n. August 2017, p. 106–114, 2018.

LØKEN, A. Thermodynamics and transport of defects in Sc-doped CaSnO_3 and CaZrO_3 . **Master Thesis in Chemistry**. University of Oslo, 2011.

LØKEN, A.; KJØLSETH, C.; HAUGSRUD, R. Electrical conductivity and TG-DSC study of hydration of Sc-doped CaSnO_3 and CaZrO_3 . **Solid State Ionics**, v. 267, p.

61–67, 2014.

LU, Z. et al. Hydrothermal synthesis of CaSnO_3 cubes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, n. 6, p. 731–733, 2004.

LUCENA, G. L. et al. a partir de soluções aquosas quitosana modificada com tioacetamida Remoção por Removal of textile dyes from aqueous solutions by modified chitosan with thioacetamide. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 12, 2013.

LUCENA, G. L. et al. CaSnO_3 obtained by modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye. **Cerâmica**, v. 63, n. 368, p. 536–541, 2017.

M.P. PECHINI. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and. **U.S. Patent n° 3,330.697**, p. 1–2, 1967.

MAGALHÃES, R. S. et al. Síntese de BaTiO_3 e SrTiO_3 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando anatase como precursor de titânio. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 166–170, 2017.

MARTINS, L. R. et al. Application of cellulose-immobilized riboflavin as a redox mediator for anaerobic degradation of a model azo dye Remazol Golden Yellow RNL. **Industrial Crops & Products**, v. 65, p. 454–462, 2015.

MAUL, J. et al. In silico infrared and Raman spectroscopy under pressure: The case of CaSnO_3 perovskite. **Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 1, 2015.

MAUL, J. et al. Thermal properties of the orthorhombic CaSnO_3 perovskite under pressure from ab initio quasi-harmonic calculations. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 135, n. 2, p. 1–9, 2016.

MAUL, J. et al. A quantum-mechanical investigation of oxygen vacancies and copper doping in the orthorhombic CaSnO_3 perovskite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 32, p. 20970–20980, 2018.

MAMONOVA, D. V et al. Modified Pechini method for the synthesis of weakly-agglomerated nanocrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders. v. 189, p. 245–251, 2017.

MARTINS, L. R. et al. Application of cellulose-immobilized riboflavin as a redox mediator for anaerobic degradation of a model azo dye Remazol Golden Yellow RNL. **Industrial Crops & Products**, v. 65, p. 454–462, 2015.

MIAO, J. et al. Boosting performance of lanthanide magnetism perovskite for advanced oxidation through lattice doping with catalytically inert element. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, n. 5, p. 721–730, 2019.

MITCHELL, R. H. .; WELCH, M. D. .; CHAKHMOURADIAN, A. R. . Nomenclature of the perovskite supergroup : A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. **Mineralogical Magazine**, v. 81, n. June, p. 411–461, 2017.

MIZOGUCHI, H.; ENG, H. W.; WOODWARD, P. M. Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn^{4+} or Sb^{5+} . **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 5, p. 1667–1680, 2004.

MOREIRA, E. et al. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic CaSnO_3 from DFT and DFPT calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 77, p. 85–91, 2015.

MOSHTAGHI, S.; GHOLAMREZAEI, S.; SALAVATI NIASARI, M. Nano cube of CaSnO_3 : Facile and green co-precipitation synthesis, characterization and photocatalytic degradation of dye. **Journal of Molecular Structure**, v. 1134, p. 511–519, 2017.

MOURA, J. S. et al. Síntese e caracterização de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ para a purificação de hidrogênio Para PaCOS. **Revista Materia**, v. 15, n. 3, p. 472–479, 2010.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. NANOESTRUTURAS EM FOTOCATÁLISE: UMA REVISÃO SOBRE ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES EM ESCALA NANOMÉTRICA. **Química nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. **New York: Wiley**, 1986.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, p. 1–22, 2017.

NAVAMI, D. et al. Evolution of shapes and identification of level II and III features of fingerprints using $\text{CaZrO}_3:\text{Sm}^{3+}$ fluorescent markers prepared via solution combustion route. **Optical Materials**, v. 88, n. November 2018, p. 479–487, 2019.

NGULUBE, T. et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals : A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35–57, 2017.

OLIVEIRA, A. L. M. DE. Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Tese de doutorado** - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade federal da Paraíba, 2013.

OLIVEIRA, A. L. M. DE et al. Effect of the composition on the thermal behaviour of the $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ precursor prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2013.

ORERA, V. M. et al. Vibrational spectroscopy of CaZrO_3 single crystals. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 10, p. 7501–10, 1998.

PAIVA, A. K. O. et al. Estudo comparativo de perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos para utilização em catálise de combustão. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 144–148, 2014.

PETROVIC, M. M. V.; BOBIC, J. D. Perovskite and Aurivillius: types of ferroelectric metal oxides. **Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides**, p. 35–49, 2018.

PIMENTEL, B. et al. Defect induces effect on LaCoO_3 : From diamagnetism to ferrimagnetism due to vacancy in the bulk lattice. **Journal of Alloys and Compounds**, 2019.

QIN, K.; DONG, B.; WANG, S. Improving the stability of metal halide perovskite solar cells from material to structure. **Journal of Energy Chemistry**, v. 33, p. 90–99, 2019.

QIU, J. et al. Dyes and Pigments Facile synthesis of novel disperse azo dyes with aromatic hydroxyl group. **Dyes and Pigments**, v. 160, n. August 2018, p. 524–529, 2019.

RAMADASS, N. ABO_3 -type oxides-Their structure and properties-A bird's eye view. **Materials Science and Engineering**, v. 36, n. 2, p. 231–239, 1978.

RAPHAEL, E. et al. Células Solares de Perovskitas: Uma Nova Tecnologia Emergente. **Quimica Nova**, v. 41, n. 1, p. 61–74, 2018.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 10–18, 2009.

RIBEIRO, D. DE M. SrSnO_3 : Cu Obtido pelo Método dos Precursores Poliméricos , para a Redução Catalítica de NO com CO. **Tese de doutorado** - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade federal da Paraíba, 2011a.

RIBEIRO, J. P. ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%. **Dissertação de mestrado** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Ceará, 2011b.

RIZA, M. A. et al. Prospects and challenges of perovskite type transparent conductive oxides in photovoltaic applications . Part I – Material developments. **Solar Energy**, v. 137, p. 371–378, 2016.

RIZWAN, M. et al. Effect of Magnesium on Structural and Optical Properties of CaTiO_3 : A DFT Study. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, 2019.

ROSA, I. L. V. et al. A theoretical investigation of the structural and electronic properties of orthorhombic CaZrO_3 . **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 3069–3074, 2015.

ROSS, N. L.; CHAPLIN, T. D. Compressibility of CaZrO_3 perovskite: Comparison with Ca-oxide perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 172, n. 1, p. 123–126, 2003.

SALES, H. B. et al. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. **Solid State Sciences**, v. 28, p. 67–73, 2014.

SALOMÃO, P. E. A. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE CÁLCIO E COBRE (CCdO) DOPADO COM DOADOR E Aceptor De Elétrons. **Dissertação de Mestrado** - Programa Multicêntrico de Pós-Graduação em Química de Minas Gerais. Universidade Federal de Itajubá, 2016.

SANTOS, M. R. C. et al. Influência do lantânio nas propriedades estruturais do SrSnO_3 (The influence of lanthanum on the structural properties of SrSnO_3). **Cerâmicas**, v. 60, p. 259–266, 2014.

SARATALE, R. G. et al. Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye C . I . Remazol Red and textile effluent by isolated *Lysinibacillus* sp . RGS. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 115, n. 6, p. 658–667, 2013.

SCHAFFÖNER, S. et al. Influence of in situ phase formation on properties of calcium zirconate refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 1, p. 305–313, 2017.

SEBASTIAN, M. T. ABO₃ Type Perovskites. **Dielectric Materials for Wireless Communication**, p. 161–203, 2008.

SHAHID, M. et al. Analytica Chimica Acta Analytical methods for determination of anthraquinone dyes in historical textiles : A review. **Analytica Chimica Acta**, 2019.

SHEU, H. H. et al. Effect of rotational speed of an electromagnetic stirrer on neodymium-doped yttrium aluminum garnet nanoparticle size during co-precipitation. **Microelectronic Engineering**, v. 176, p. 33–39, 2017.

SHOJAEI, S.; HASSANZADEH-TABRIZI, S. A.; GHASHANG, M. Reverse microemulsion synthesis and characterization of CaSnO_3 nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART A, p. 9609–9613, 2014.

SHWETHARANI, R. . et al. Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019.

SILVA, A. R. D. Q. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVSKITAS CaTiO_3 E $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{TiO}_3$. **Dissertação de mestrado** .Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais - Universidade Federal do Maranhão, 2016.

SILVA, A. S. B. Síntese e caracterização de KNbO_3 aplicado na fotodegradação de Remazol amarelo ouro em solução aquosa. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

SILVA, M. C. et al. DESCOLORAÇÃO DE CORANTES INDUSTRIAIS E EFLUENTES TÊXTEIS SIMULADOS POR PEROXIDASE DE NABO. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 889–894, 2012.

- SILVA, E. N. Propriedades vibracionais de perovskitas complexas ordenadas. **Tese de doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Física- Universidade Federal do Ceará, 2008.
- SILVA, R. F. DA; Degradação de Corante de Efluente Têxtil por Processo Oxidativo Avançado .**Tese de doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- SILVESTRI, S. et al. TiO₂ supported on Salvinia molesta biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102879, 2019.
- SIMONSEN, M. E. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water**, 2014.
- SOUSA, R. B. et al. Síntese , caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio (Synthesis, characterization and photoluminescent property of barium). **Cerâmica**, v. 61, p. 224–235, 2015
- STOCH, P. et al. Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 3, p. 665–670, 2012.
- TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO₃ and Ca(Sn,Zr)O₃ perovskite compounds. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 36, n. 7, p. 403–413, 2009.
- TEIXEIRA, A. R. F. A. Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO₃ ou TiO₂ como catalisador. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal da Paraíba, 2015.
- TEIXEIRA, A. R. F. A. . et al. SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method — Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology A : Chemistry**, v. 369, n. August 2018, p. 181–188, 2019.
- TSUYUMOTO, I.; KATO, T.; ARAI, T. Preparation of nanocrystalline perovskite KNbO₃ by peroxo-precursor decomposition method. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1899–1902, 2010.
- TU, H.; LIU, X.; YU, Q. Synthesis and characterization of scandia ceria stabilized zirconia powders prepared by polymeric precursor method for integration into anode-supported solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 6, p. 3109–3113, 2011.
- TUNG, W. S.; DAOUD, W. A. Self-cleaning fibers via nanotechnology: A virtual reality. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 22, p. 7858–7869, 2011.
- VALDERRAMA, G. et al. LaNi_{1-x}Mn_xO₃ perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 565, n. March, p. 26–33, 2018.

VARIGNON, J. et al. Coupling and electrical control of structural , orbital and magnetic orders in perovskites. **Nature Publishing Group**, p. 1–11, 2015.

VASALA, S.; KARPPINEN, M. $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, n. 1–2, p. 1–36, 2015.

VASQUES, A. R. et al. Adsorção dos corantes RO16 , RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 16, p. 245–252, 2011.

VASTAG, G. et al. Multivariate assessment of azo dyes ' biological activity parameters. **Journal of Chromatography B journal**, v. 1084, , p. 141–149, 2018.

WANDERLEY, J. B. M. et al. Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo $LaCaMnO$ com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catalise automotiva - Cerâmica 2013. **Cerâmica**, v. 59, p. 156–159, 2013.

WANG, B. et al. Bakelite-type anionic microporous organic polymers with high capacity for selective adsorption of cationic dyes from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, n. October 2018, p. 404–414, 2019.

WANG, L. et al. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 590–602, 2018a.

WANG, S. et al. ZnO hierarchical microsphere for enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p. 622–632, 2018b.

WANG, W. et al. Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst $CaSnO_3$ with microcube morphology. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 3, p. 186–189, 2009.

WANG, C. et al. The impact of anion ordering on octahedra distortion and phase transitions in $SrTaO_{2N}$ research papers. **STRUCTURAL SCIENCE CRYSTAL ENGINEERING MATERIALS**, n. 12, p. 389–398, 2017a.

WANG, W. et al. Transport behaviors of anionic azo dyes at interface between surfactant-modified flax shives and aqueous solution : Synchrotron infrared and adsorption studies. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 119–128, 2017b.

WELLS, S. A.; SARTBAEVA, A. Template-Based Geometric Simulation of Flexible Frameworks. v. 5, p. 415–431, 2012.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**. v. 5, p.3144-3151, 1972.

WU, P. et al. $CaTaO_2N$ - $CaZrO_3$ solid solution: Band-structure engineering and visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 18, p. 13704–13710, 2012.

XAVIER, C. S. Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidos pelo

Método dos Precursores Poliméricos. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Química- Universidade Federal da Paraíba, 2006.

XIAN, T. et al. Photocatalytic properties of SrTiO₃ nanoparticles prepared by a polyacrylamide gel route. v. 65, p. 3254–3257, 2011.

XIE, H. et al. Solvothermal synthesis of highly crystalline SnO₂ nanoparticles for flexible perovskite solar cells application. **Materials Letters**, 2018.

XU, H. et al. Cathode modification with peptide nanotubes (PNTs) incorporating redox mediators for azo dyes decolorization enhancement in microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 8207-8215, 2017.

XUE, P. et al. Recent progress in molten salt synthesis of low-dimensional perovskite oxide nanostructures, structural characterization, properties, and functional applications: A review. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 34, n. 6, p. 914–930, 2018.

YANG, Y. et al. Phase coexistence and large piezoelectricity in BaTiO₃-CaSnO₃ lead-free ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 6, p. 2594–2605, 2018.

YASMINA, M. et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559–566, 2014.

ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. **Chemical Physics Letters**, v. 418, p. 174–178, 2006.

ZHAI, W. et al. Solvothermal Synthesis of Ultrathin Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets with Tunable Lateral Sizes and Their Reversible Transformation into Cs₄PbBr₆ Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 30, p. 3714–3721, 2018.

ZHAO, C. et al. Sol-gel-derived, CaZrO₃-stabilized Ni/CaO-CaZrO₃ bifunctional catalyst for sorption-enhanced steam methane reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 16–26, 2016.

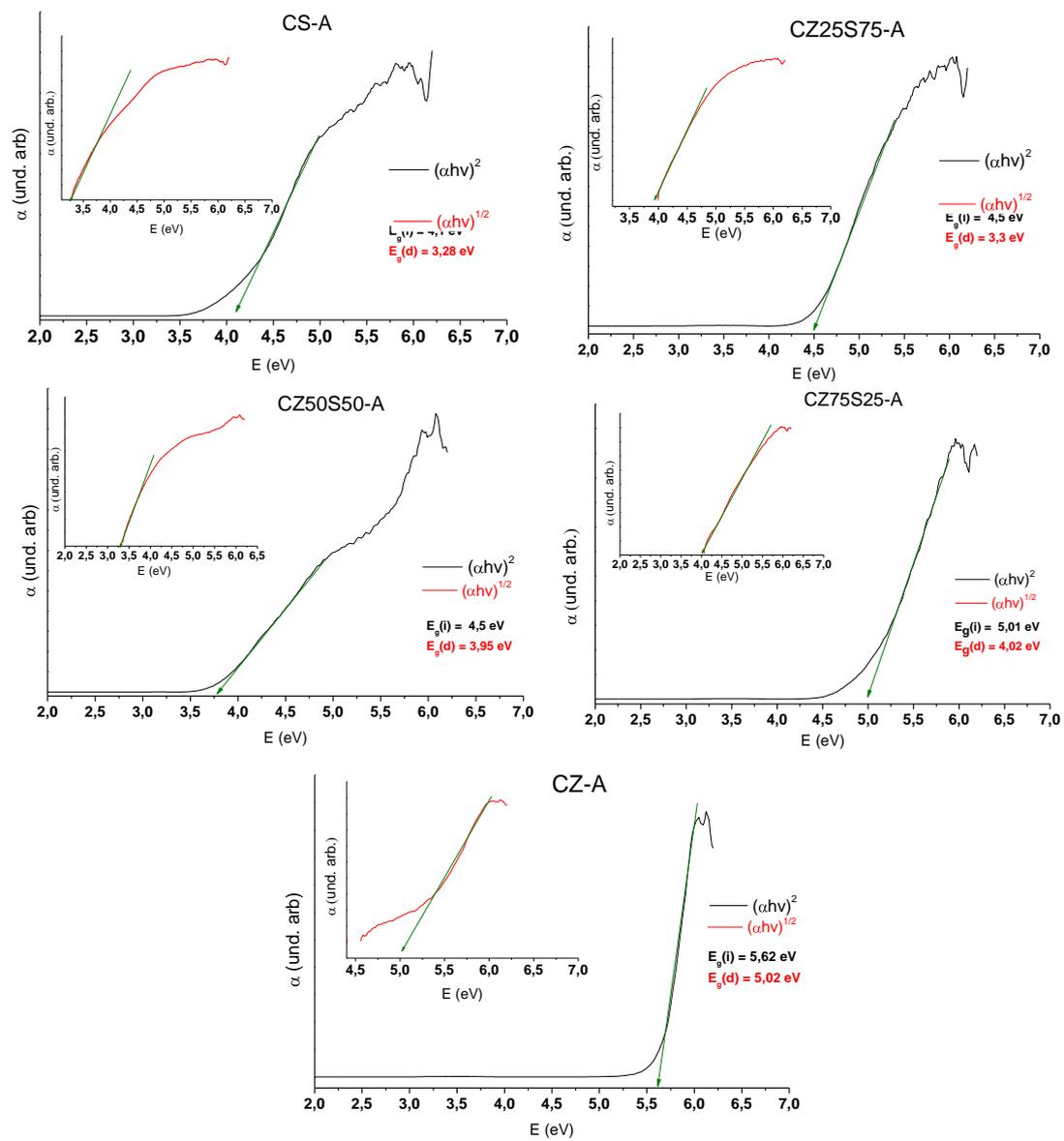
ZHAO, C. et al. Sol-gel-derived, CaZrO₃-stabilized Ni/CaO-CaZrO₃ bifunctional catalyst for sorption-enhanced steam methane reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 16–26, 2016.

ZHAO, H. et al. Synthesis and luminescent properties of a new cyan afterglow phosphor CaSnO₃: Gd³⁺. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 2750–2755, 2017.

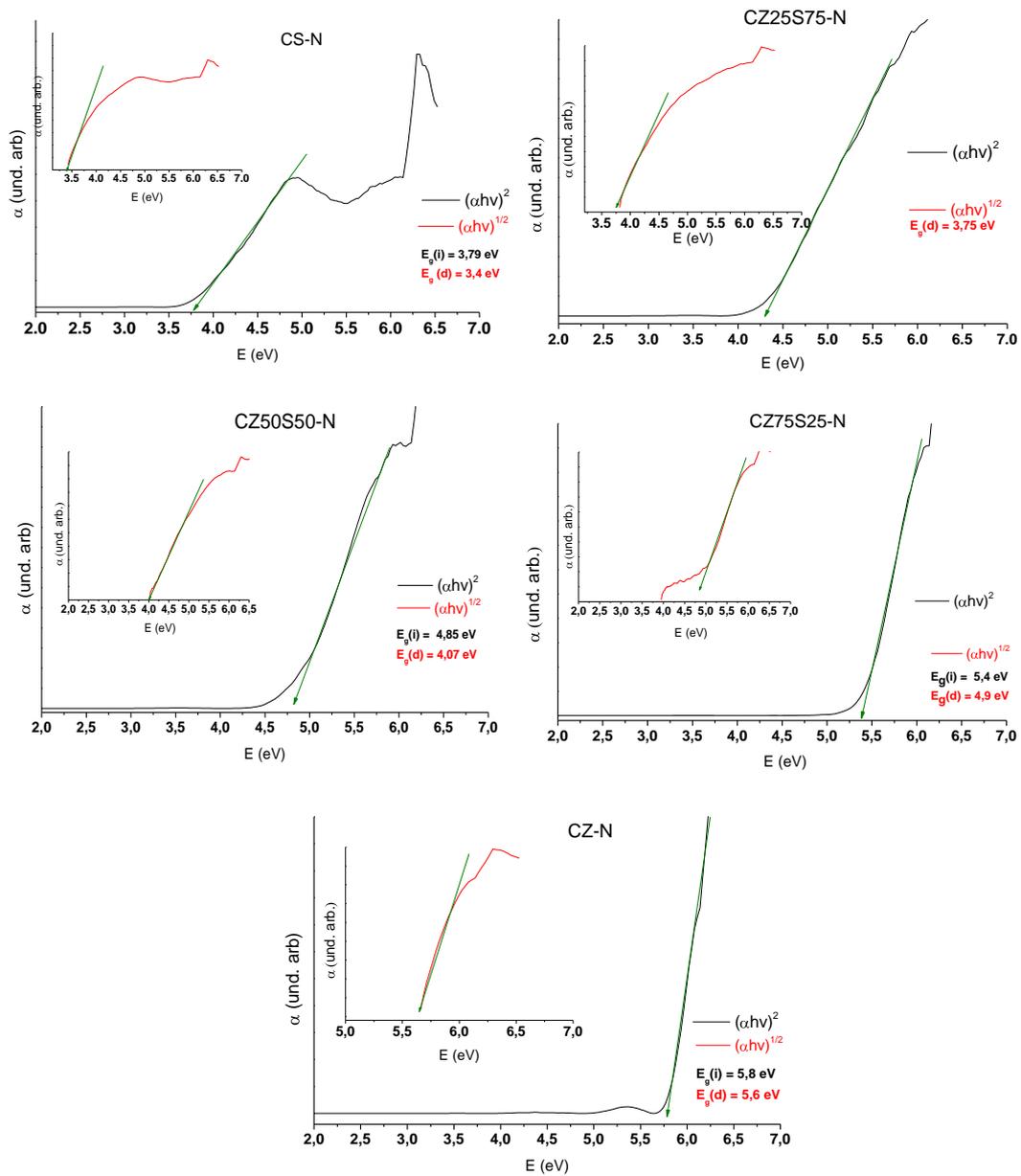
ZHENG, F. et al. Immobilization of laccase onto chitosan beads to enhance its capability to degrade synthetic dyes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 110, n. 4, p. 69–78, 2016.

ZHOU, Y. et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. **Environmental Pollution**, 2019.

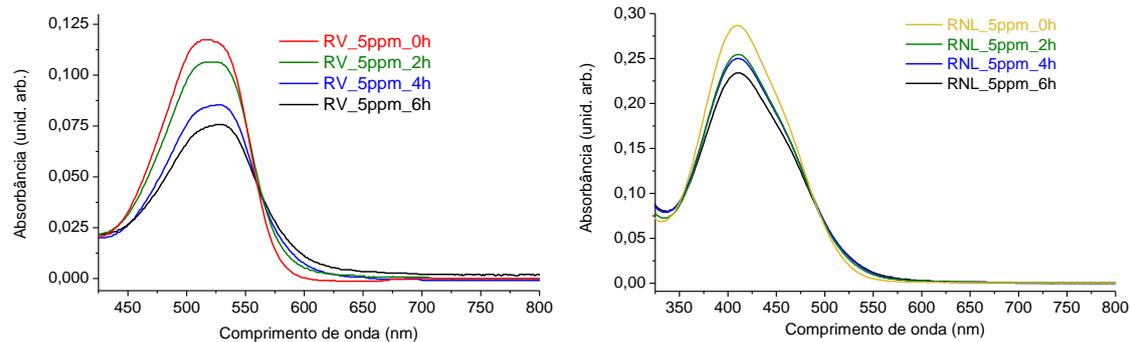
APÊNDICE A – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS PARA O SISTEMA CZS-A



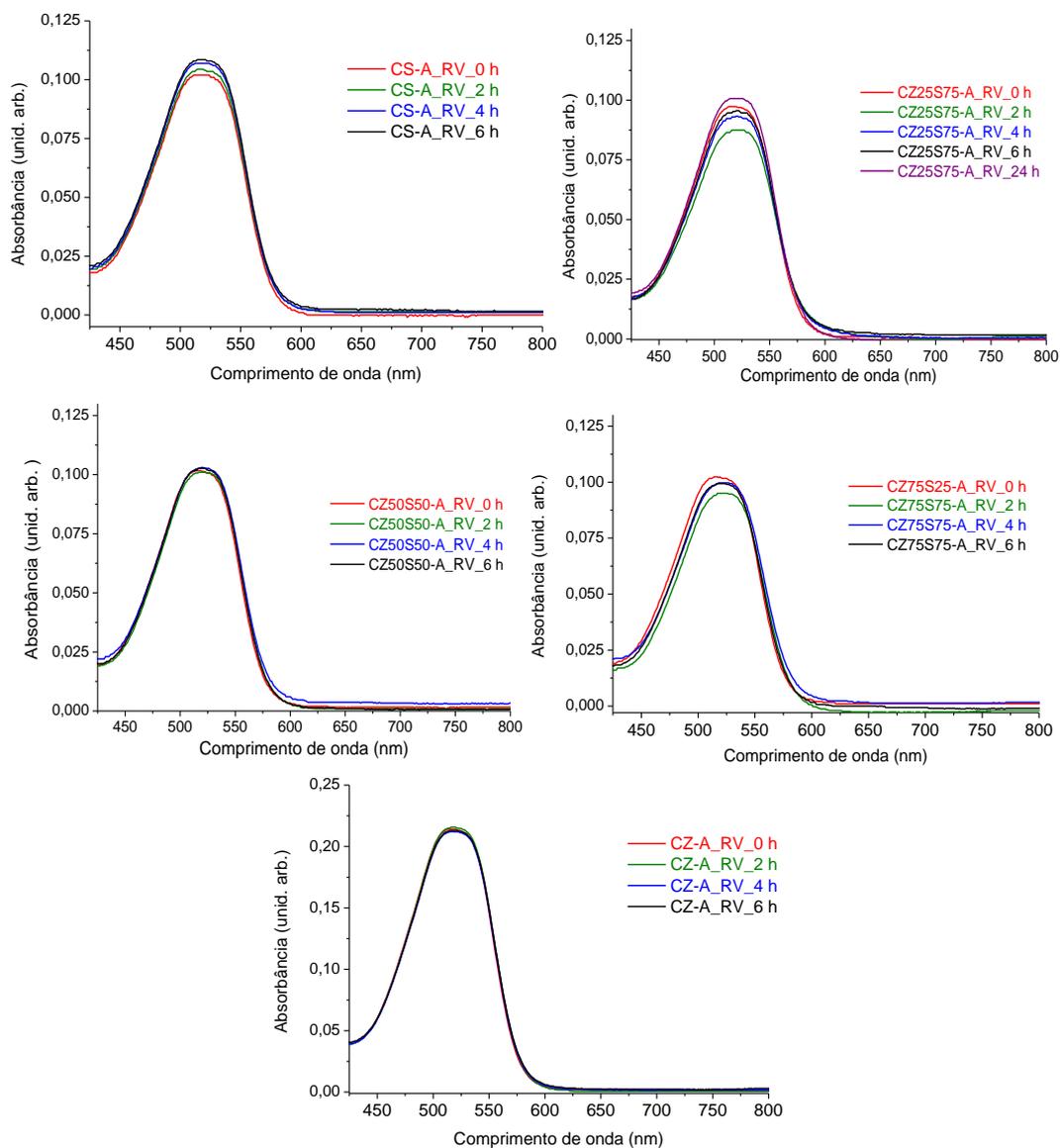
APÊNDICE B- ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS PARA O SISTEMA CZS-N



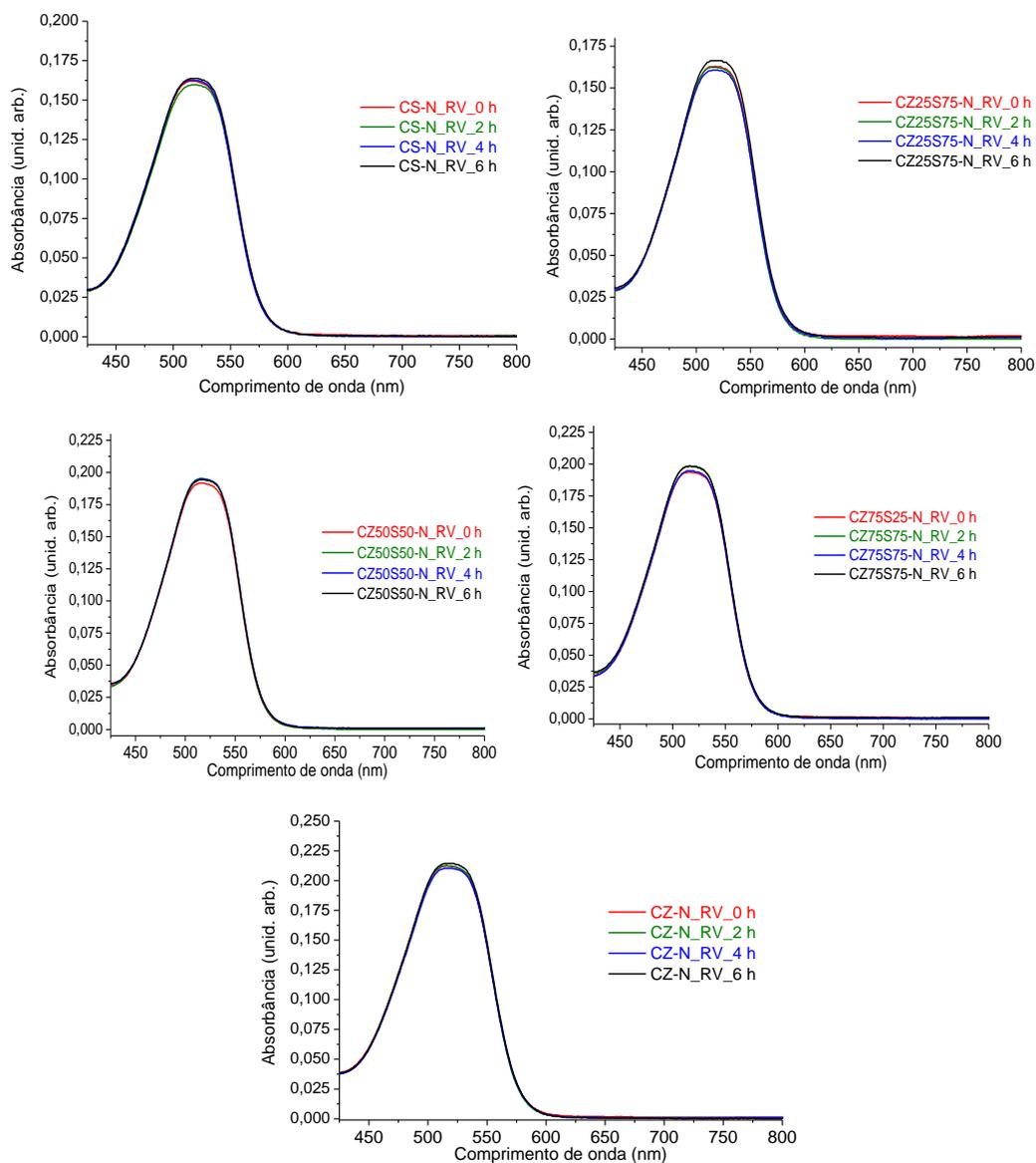
APÊNDICE C – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV-VIS DO CORANTE a) REMAZOL VERMELHO 133% E b) REMAZOL AMARELO OURO A 5 ppm;



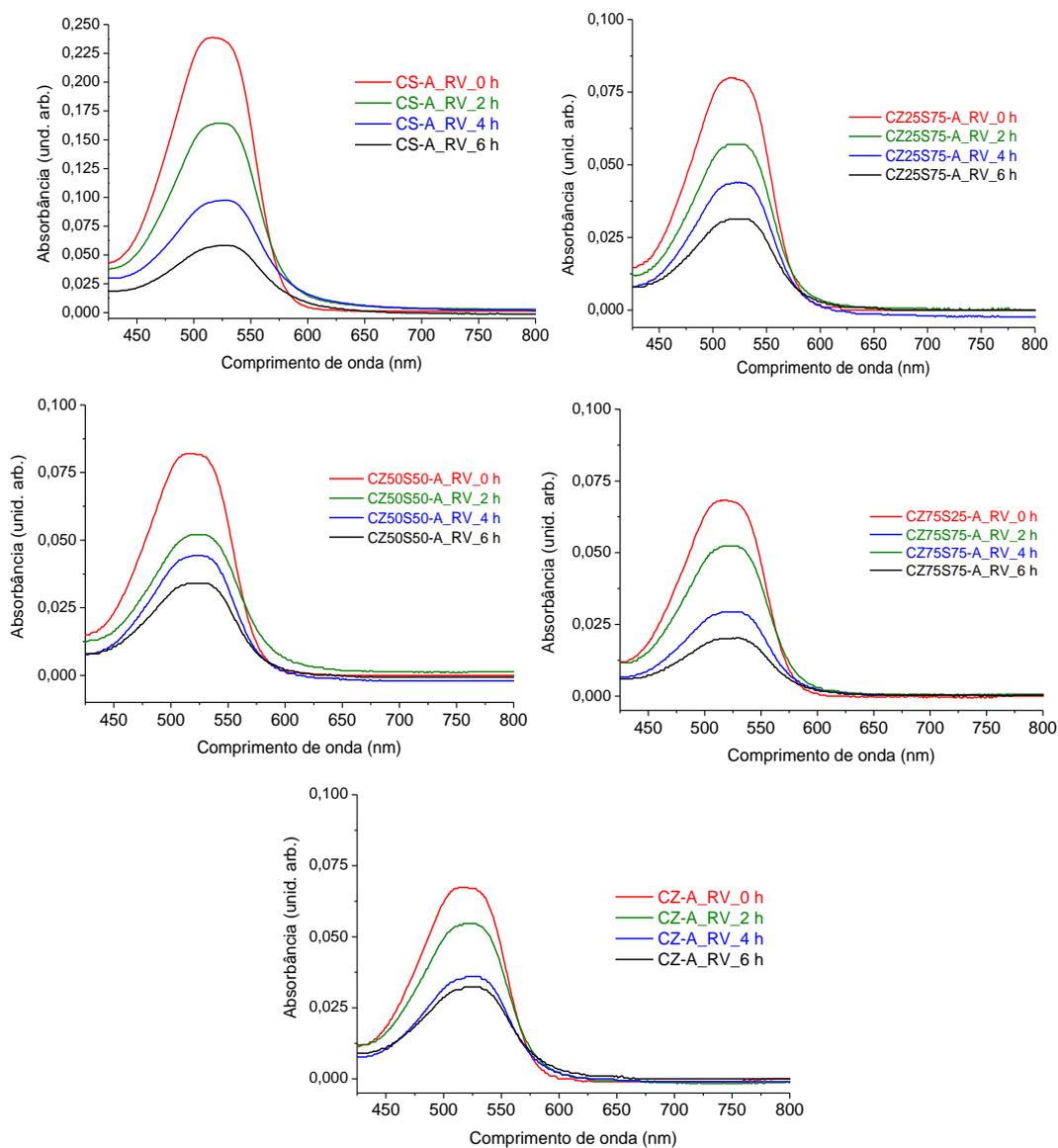
APÊNDICE D - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-A PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE REMAZOL VERMELHO 133%



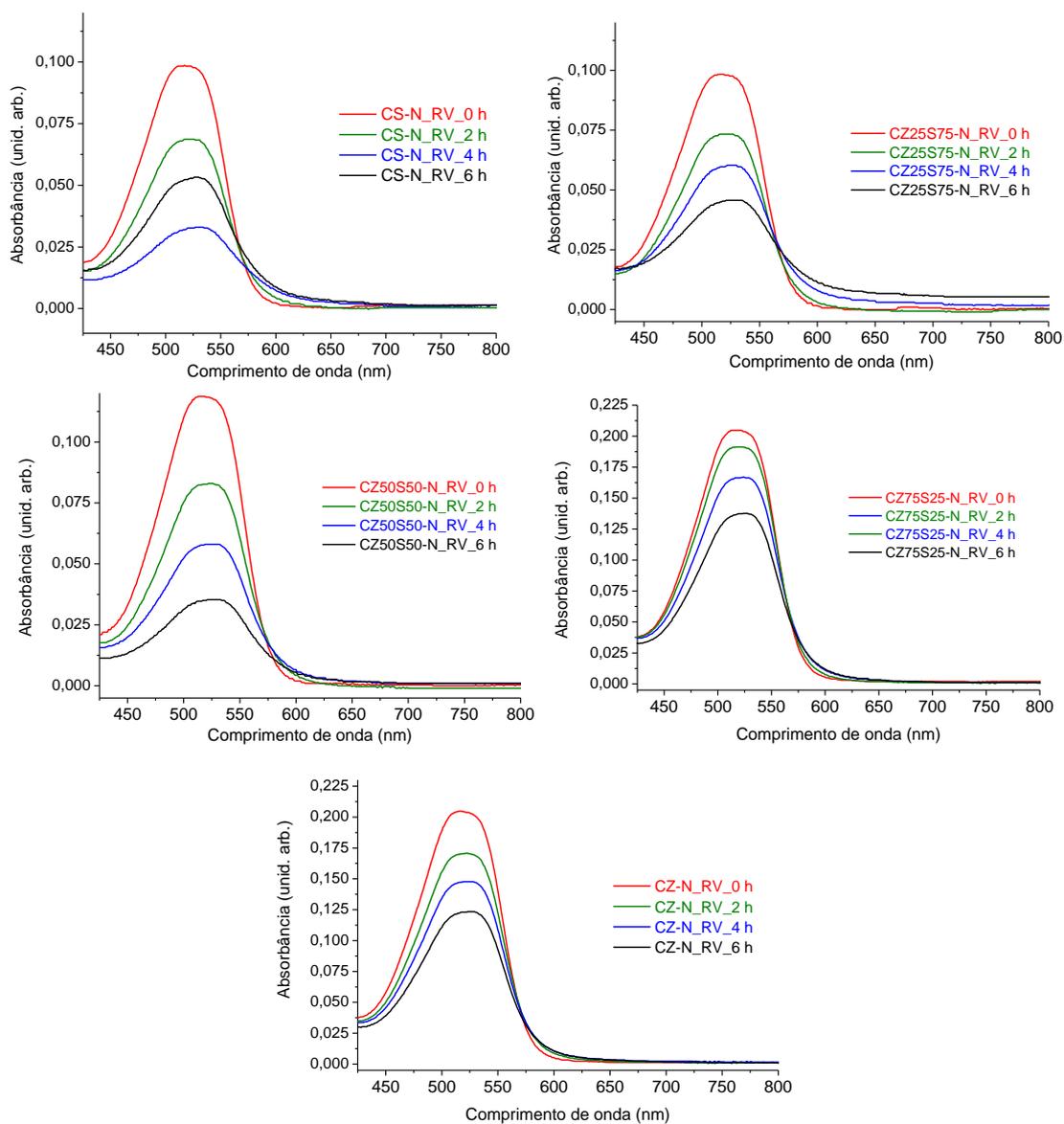
APÊNDICE E - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-N PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE REMAZOL VERMELHO 133%



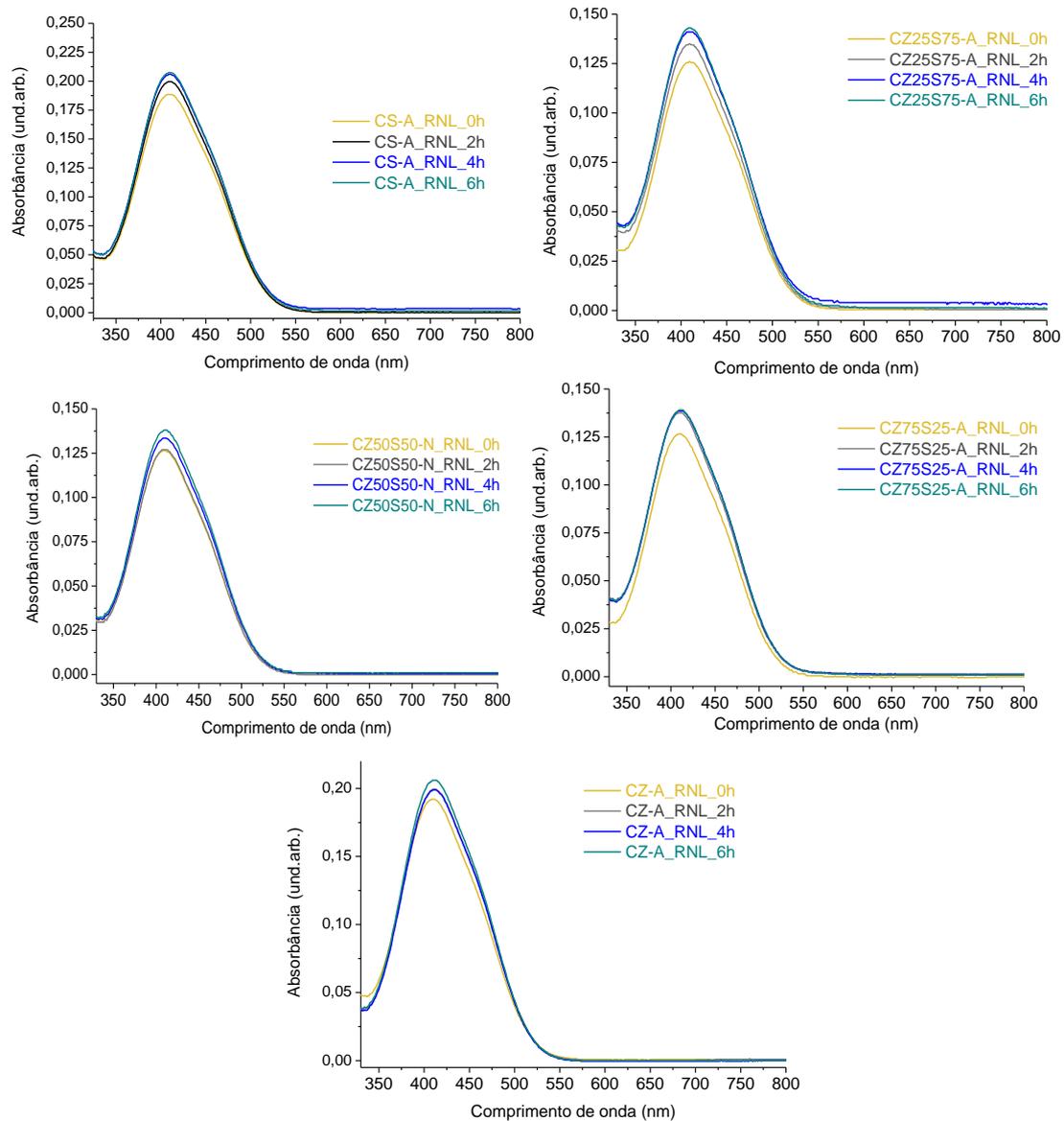
APÊNDICE F - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-A PARA OS TESTES FOTOCATALÍTICOS DO REMAZOL VERMELHO 133%



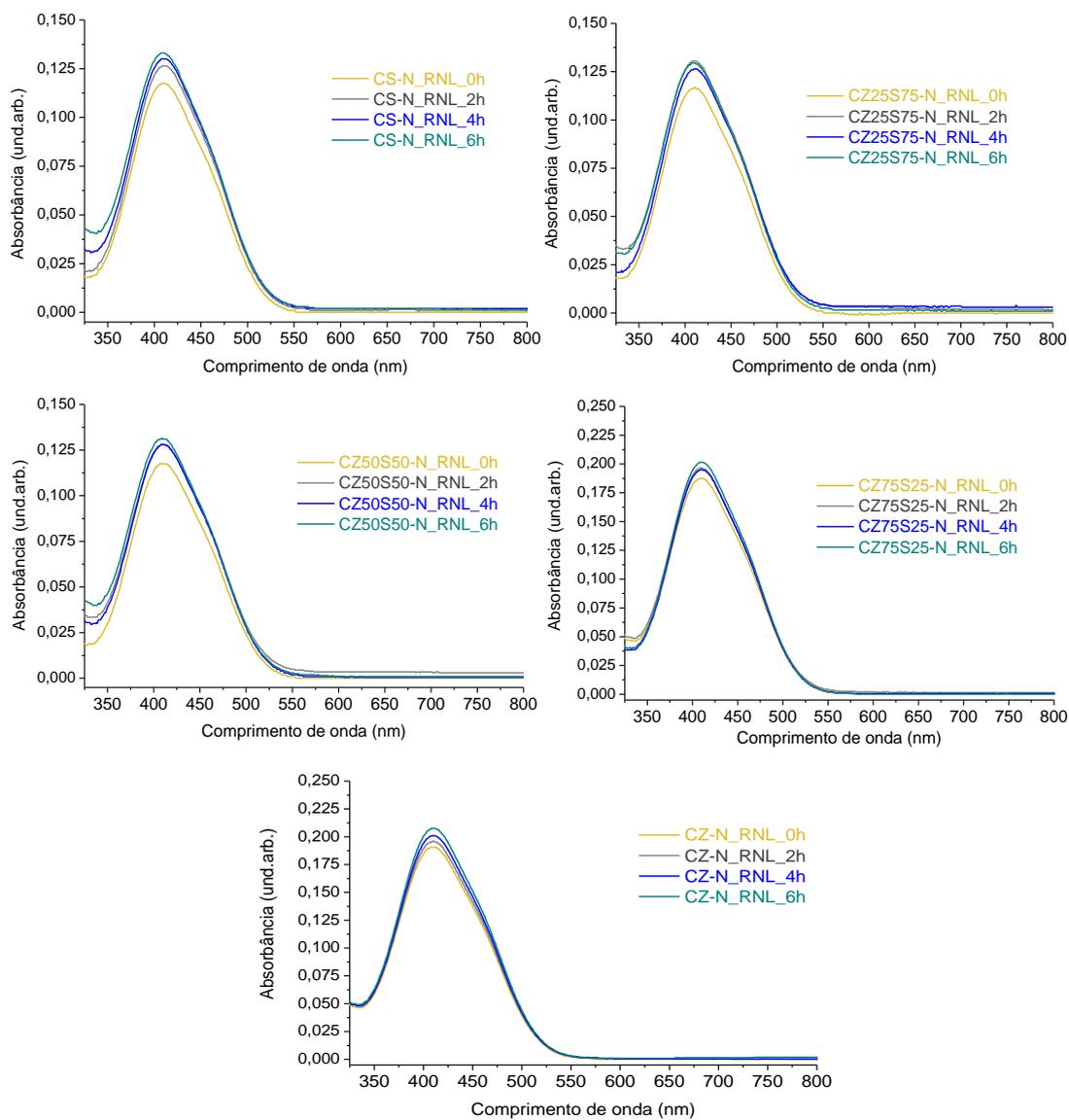
APÊNDICE G - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-N PARA OS TESTES FOTOCATALÍTICOS DO REMAZOL VERMELHO 133%



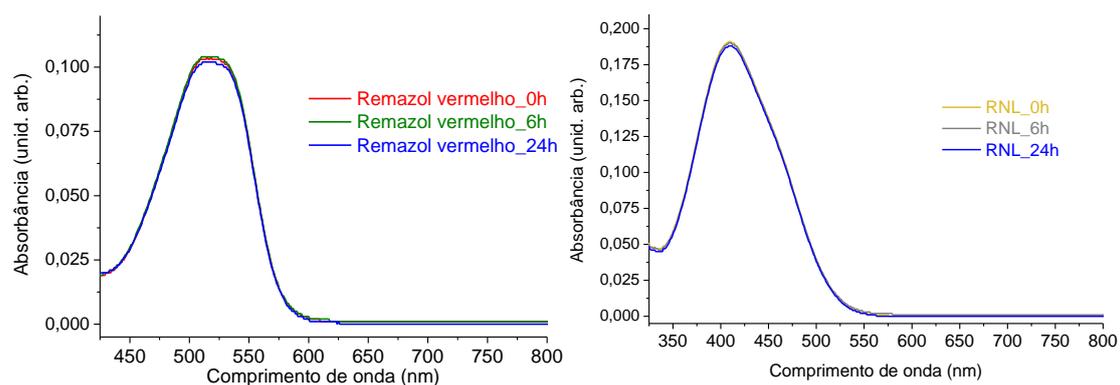
APÊNDICE H – ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-A PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE REMAZOL AMARELO OURO



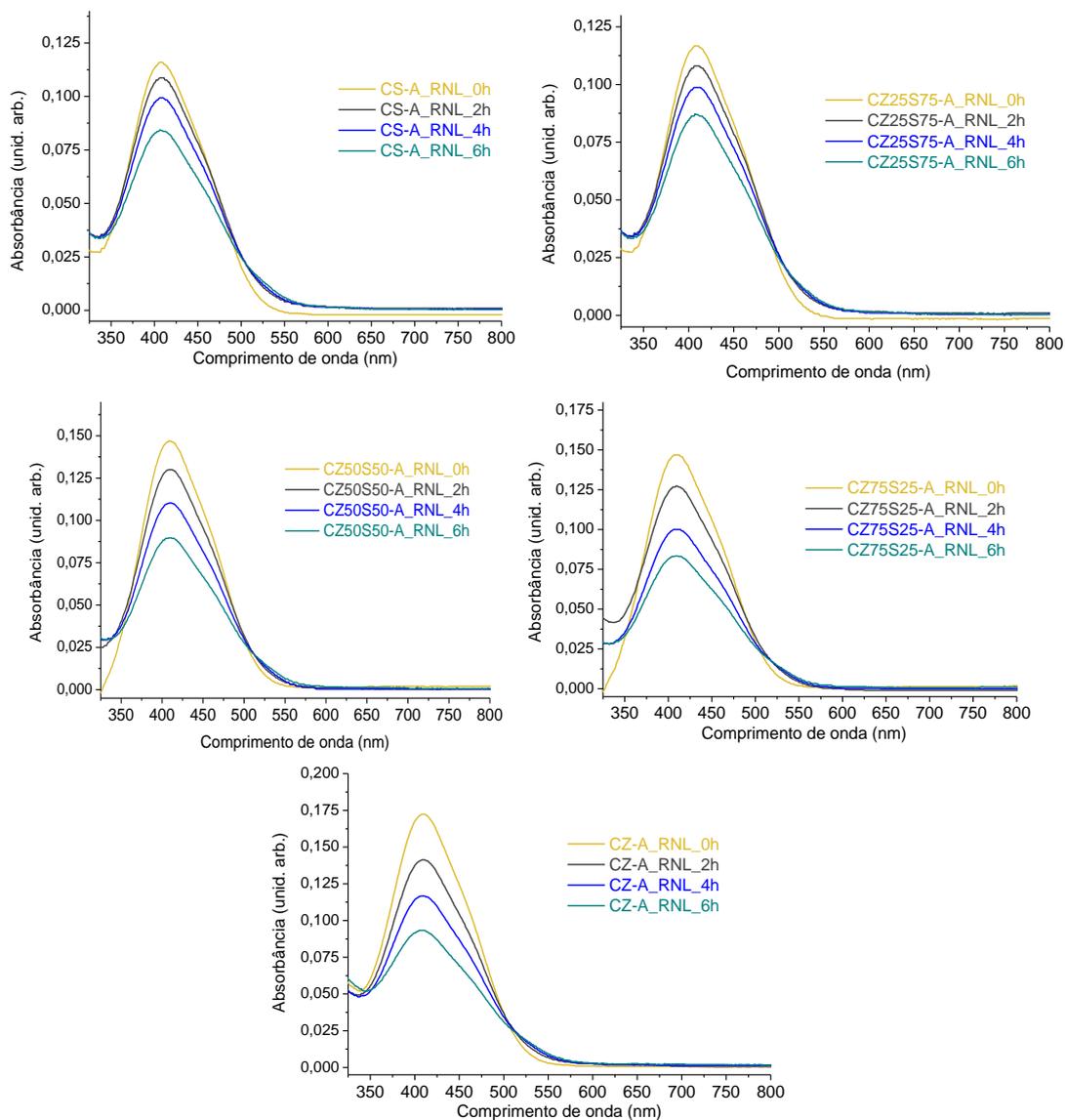
APÊNDICE I – ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-N PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE REMAZOL AMARELO OURO



APÊNDICE J – ESPECTROS DE UV-VIS PARA CORANTES SEM RADIAÇÃO



APÊNDICE K - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-A PARA OS TESTES FOTOCATALÍTICOS DO REMAZOL AMARELO OURO



APÊNDICE L - ESPECTROS DE UV-VIS DO CZS-N PARA OS TESTES FOTOCATALÍTICOS DO REMAZOL AMARELO OURO

