



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

GILVAN FERREIRA LEITE

**EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DO CÁTION A (A= Ca, Sr, Ba) EM ASnO_3 E DO
CÁTION B (B= Sn, Zr) EM $\text{Ba}(\text{B}_{1-x}\text{B}'_x)\text{O}_3$ NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE
VERDE DE MALAQUITA**

**CAMPINA GRANDE
2019**

GILVAN FERREIRA LEITE

EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DO CÁTION A (A= Ca, Sr, Ba) EM ASnO_3 E DO CÁTION B (B= Sn, Zr) EM $\text{Ba}(\text{B}_{1-x}\text{B}'_x)\text{O}_3$ NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE VERDE DE MALAQUITA

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

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves.

**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.

L533e Leite, Gilvan Ferreira.
Efeito da substituição do cátion A (A= Ca, Sr, Ba) em $ASnO_3$ e do cátion B (B= Sn, Zr) em $Ba(B1-XB'X)O_3$ na descoloração do corante verde de malaquita [manuscrito] / Gilvan Ferreira Leite. - 2019.
70 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."
1. Efluentes têxteis. 2. Tratamento de efluentes. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. Verde de malaquita - corante. I.
Título

21. ed. CDD 660

GILVAN FERREIRA LEITE

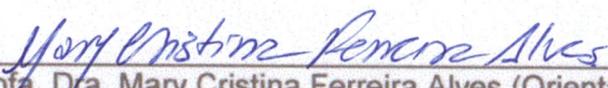
EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DO CÁTION A (A= Ca, Sr, Ba) EM ASnO_3 E DO
CÁTION B (B= Sn, Zr) EM $\text{Ba}(\text{B}_{1-x}\text{B}'_x)\text{O}_3$ NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE
VERDE DE MALAQUITA

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

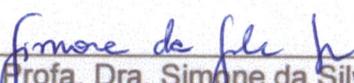
Área de concentração: Química
Inorgânica.

Aprovada em: 31 / 10 / 2019.

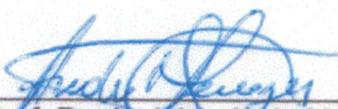
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Simone da Silva Simões
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. André Luiz de Menezes Oliveira
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

A Deus por guiar meus passos e, a minha mãe,
Francisca Ferreira Leite, pela dedicação,
companheirismo e amor, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente por tornar possível todas essas conquistas em minha vida.

À minha mãe Francisca Ferreira Leite e aos meus avós, Ana Ferreira Lima e José Rufino Leite, por todo o apoio, amor e carinho.

Aos meus filhos Isabelly Saori e Isaias, razão do meu viver.

À minha orientadora Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves por acreditar em mim, quando nem mesmo eu acreditava e tornar esse momento possível.

Aos professores das disciplinas que cursei onde pude aprender e compartilhar conhecimentos.

Aos colegas de classe pelos momentos de amizade e apoio.

Aos meus amigos do laboratório, Jéssica, Cléber e Cynthia sem os quais minha passagem por aqui não teria sido a mesma, nem tão alegre, nem tão proveitosa, nem tão especial. Pelas conversas, pelos desabafos, pelas trocas de conhecimentos e informações.

Ao Laboratório de pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA – UEPB) pela disponibilidade do aparelho (espectrofotômetro Uv-vis) para a realização das análises de fotodegradação.

O Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais – LACOM da UFPB, pelas caracterizações dos materiais dessa pesquisa.

Muito obrigado a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho.

*“Na vida, não existe nada a se temer,
apenas a ser compreendido”.*
(Marie Curie)

RESUMO

As indústrias têxteis têm contribuído diretamente para a contaminação do meio ambiente, principalmente devido ao descarte dos efluentes que são gerados no processo de tingimento das fibras. A contaminação de águas por efluentes têxteis acarreta poluição visual. Além disso, muitos corantes ou seus subprodutos apresentam-se carcinogênicos e/ou mutagênicos para a biodiversidade aquática. O tratamento de efluentes contaminados pode ocorrer por processos físicos, biológicos ou químicos. Dentre os processos químicos, pode-se destacar a fotocatalise heterogênea, onde óxidos metálicos mistos de fórmula geral ABO_3 , chamados de perovskita, tem atuado nestes processos como fotocatalisadores. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo síntese e caracterização de óxidos puros e modificados a base de $ASnO_3$ (A= Ca, Sr e Ba) e $BaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x= 0; 0,5 e 1) visando avaliar a capacidade fotocatalítica destes materiais na descoloração do corante verde de malaquita. Realizou-se a síntese e a caracterização estrutural de estannatos de metal-alcalino e zirconatos substituídos pelo método dos precursores poliméricos. Os óxidos sintetizados foram caracterizados por Difração de Raio-X, Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível. As perovskitas a base de $CaSnO_3$, $SrSnO_3$, $BaSnO_3$, $BaZr_{0.5}Sn_{0.5}O_3$ e $BaZrO_3$ foram obtidas com êxito pelo método dos precursores poliméricos, confirmado através dos padrões de DRX. Foi observado um deslocamento para valores de menores de teta para as amostras contendo maior raio iônico no sítio A (Ca=100 pm ; Sr=118 pm; Ba=135 pm) e maior quantidade de Zr^{4+} no sítio B das estruturas. O infravermelho apresentou bandas referentes a presença de carbonatos. Os espectros Raman destes materiais apresentaram maior grau de simetria na região do formador de rede e menor grau de simetria na região do modificador de rede, em função da ocupação simultânea dos cátions Zr^{4+} e Sn^{4+} no sistema cristalino da perovskita modificada. A partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis foram calculados pelo método de TAUC os valores de *band gap* que variaram de 3.25 a 5.01 eV, devido ao aumento do raio iônico (cátion A) e da quantidade de Zr^{4+} (cátion B) modificando as estruturas de banda dos materiais. Todas as amostras ($ASnO_3$ e $BaZr_xSn_{1-x}O_3$) apresentaram excelentes performance na descoloração do corante verde de malaquita. O $BaSnO_3$ praticamente não alterou sua eficiência com a variação de concentração do corante e o $BaZr_{0.5}Sn_{0.5}O_3$ obteve melhor resultado em um menor tempo 77,55% (5 ppm) e 75,62%(15 ppm) em 2h, as distorções causadas no sítio B tiveram um efeito positivo na fotocatalise, assim como o aumento do raio iônico do cátion A, mesmo triplicando a concentração do corante eles praticamente mantiveram a performance.

Palavras-Chave: Óxidos substituídos. Fotocatálise. Precursor Polimérico.

ABSTRACT

The textile industries have contributed directly to the contamination of the environment, mainly due to the disposal of the effluents that are generated in the fiber dyeing process. Contamination of water by textile effluents causes visual pollution. In addition, many dyes or their by-products are carcinogenic and / or mutagenic to aquatic biodiversity. Treatment of contaminated effluents can occur by physical, biological or chemical processes. Among the chemical processes, it is possible to highlight heterogeneous photocatalysis, where mixed metal oxides of the general formula ABO_3 , called perovskite, act as photocatalysts. In this context, the present work had as objective the synthesis and characterization of pure and modified oxides based on $ASnO_3$ ($A = Ca, Sr$ and Ba) e $BaZr_xSn_{1-x}O_3$ ($x = 0; 0,5$ and 1) aiming to evaluate the photocatalytic capacity of these materials in the discoloration of this material. Malachite green dye. The synthesis and structural characterization of alkali metal stannates and zirconates substituted by the polymeric precursor method was performed. The synthesized oxides were characterized by X-ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy and UV-Visible Absorption Spectroscopy. $CaSnO_3$, $SrSnO_3$, $BaSnO_3$, $BaZr_{0.5}Sn_{0.5}O_3$ and $BaZrO_3$ -based perovskites were successfully obtained by the polymeric precursor method, confirmed by XRD standards. A shift to smaller theta values was observed for samples containing the largest ionic radius at site A ($Ca=100$ pm ; $Sr=118$ pm; $Ba=135$ pm) and the highest amount of Zr^{4+} at site B of the structures. Infrared presented bands referring to the presence of carbonates. The Raman spectra of these materials showed higher symmetry in the lowest symmetry forming region in the lattice modifier region, due to the simultaneous occupation of the Zr^{4+} and Sn^{4+} cations in the modified perovskite crystalline system. From the absorption spectra in the UV-Vis region, the band gap values ranging from 3.25 to 5.01 eV were calculated by the TAUC method. due to the increase of ionic radius (cation A) and the amount of Zr^{4+} (cation B) modifying the band structures of materials. All samples ($ASnO_3$ and $BaZr_xSn_{1-x}O_3$) showed excellent performance in the discoloration of malachite green dye. $BaSnO_3$ practically did not change its efficiency with the dye concentration variation and $BaZr_{0.5}Sn_{0.5}O_3$ obtained better result in a shorter time 77.55% (5 ppm) and 75.62% (15 ppm) in 2h, the distortions caused at site B had a positive effect on photocatalysis, as did the increase in the ionic radius of cation A, even tripling the dye concentration practically maintained the performance.

Keywords: Substituted oxides. Photocatalysis. Polymeric Precursor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|----------|---|----|
| Figura 1 | Modelo esquemático do ABO_3 – Estrutura cúbica..... | 16 |
| Figura 2 | Modelo esquemático do ABO_3 - Estrutura ortorrômbica..... | 17 |
| Figura 3 | Representação esquemática do método dos Precursores Poliméricos | 23 |
| Figura 4 | Esquema mostrando os princípios eletrônicos envolvidos no processo fotocatalítico | 27 |
| Figura 5 | Contribuições de várias subdisciplinas de química para a fotocatalise..... | 29 |
| Figura 6 | Fórmula estrutural do verde de malaquita (MG) | 31 |
| Figura 7 | Fluxograma da síntese do $AsnO_3$ ($M= Ca^{2+}$, Sr^{2+} ou Ba^{2+}) e $BaZr_xSn_{1-x}O_3$ ($x = 0$; 0.5 e 1) pelo Método dos Precursores Poliméricos..... | 36 |
| Figura 8 | Reator fotocatalítico..... | 39 |
| Figura 9 | Descoloração do MG 5 ppm/ $BaSnO_3$ (a) 0h e (b) 6h..... | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|---|----|
| Tabela 1 | Corante verde de malaquita..... | 32 |
| Tabela 2 | Reagentes utilizados na obtenção dos óxidos..... | 34 |
| Tabela 3 | Valores de FWHM e Tamanho de cristalito calculados a partir dos padrões de DRX das amostras $ASnO_3$ ($M= Ca^{2+}$, Sr^{2+} ou Ba^{2+})..... | 42 |
| Tabela 4 | Valores de FWHM e Tamanho de cristalito calculados a partir dos padrões de DRX das amostras $BaZr_xSn_{1-x}O_3$ | 44 |
| Tabela 5 | Comparação dos valores de <i>band gap</i> dos materiais sintetizados por diferentes métodos..... | 52 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | | |
|------------|---|----|
| Gráfico 1 | Padrões de DRX do sistema a base de (a) CaSnO_3 ; (b) SrSnO_3 e (c) BaSnO_3 calcinados a 700 °C por 2 horas..... | 41 |
| Gráfico 2 | Ampliação dos padrões de DRX do sistema a base de ASnO_3 (A= Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) calcinados a 700 °C por 2 horas..... | 42 |
| Gráfico 3 | Os padrões de DRX do sistema dos a base de (a) BaSnO_3 , (b) $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$ e (c) BaZrO_3 calcinados a 700 °C por 2 horas..... | 43 |
| Gráfico 4 | Ampliação dos padrões de DRX do sistema dos a base de $\text{BaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ (x=0; 0,5; 1) calcinados a 700 °C por 2 horas..... | 44 |
| Gráfico 5 | Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) CaSnO_3 , (b) SrSnO_3 e (c) BaSnO_3 | 45 |
| Gráfico 6 | Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) BaSnO_3 , (b) $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$ e (c) BaZrO_3 | 46 |
| Gráfico 7 | Espectros Raman dos óxidos: (a) CaSnO_3 , (b) SrSnO_3 e (c) BaSnO_3 | 48 |
| Gráfico 8 | Espectros Raman dos óxidos: (a) BaSnO_3 , (b) $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$ e (c) BaZrO_3 | 50 |
| Gráfico 9 | Espectro de absorção na região de Uv-vis das amostras tratadas por 700°C/ 2 horas (a) CaSnO_3 , (b) SrSnO_3 e (c) BaSnO_3 | 51 |
| Gráfico 10 | Espectro de absorção na região de Uv-vis das amostras tratadas a 700 ° C por 2 horas (a) BaSnO_3 , (b) $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$ e (c) BaZrO_3 | 54 |
| Gráfico 11 | Curvas da fotocatalise (a) CaSnO_3 (b) SrSnO_3 (c) BaSnO_3 (d) $\text{BaZr}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_3$ e (e) BaZrO_3 contendo o corante MG 5 ppm | 55 |
| Gráfico 12 | Curvas da fotocatalise (a) CaSnO_3 (b) SrSnO_3 (c) BaSnO_3 (d) $\text{BaZr}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_3$ e (e) BaZrO_3 contendo o corante MG 15 ppm..... | 56 |
| Gráfico 13 | Porcentagem da descoloração do MG nas amostras ASnO_3 (a) 5 ppm e (b) 15 ppm..... | 57 |
| Gráfico 14 | Porcentagem da descoloração do MG nas amostras $\text{BaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ (a) 5 ppm e (b) 15 ppm..... | 60 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------------------|--|
| AC | Ácido Cítrico |
| AFM | Microscopia de Força Atômica |
| BC | Banda de condução |
| BV | Banda de valência |
| DRX | Difratometria de Raio-X |
| e-, h ⁺ | Par elétron-buraco |
| e _{BC} ⁻ | Sítio redutor |
| E _g | Energia de Band Gap |
| eV | Elétron-volt |
| EG | Etilenoglicol |
| FWHM | Largura à meia altura |
| h _{BV} ⁺ | Sítio oxidante |
| hν | Energia |
| ICDD | Centro Internacional para Dados de Difração |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| M ⁿ⁺ | Metal |
| MG | Verde de Malaquita |
| M.O | Matéria Orgânica |
| M.O* | Matéria Orgânica oxidada |
| m/v | Razão massa por volume |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| POA's | Processos Oxidativos Avançados |
| TCO's | Óxidos Condutores Transparentes |
| UV | Ultra-violeta |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 15 |
| 2.1 | Objetivo geral..... | 15 |
| 2.2 | Objetivos específicos..... | 15 |
| 3 | REVISÃO DE LITERATURA..... | 16 |
| 3.1 | Efeitos dos cátions A (Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) na organização estrutural das perovskitas ASnO_3 | 16 |
| 3.2 | Influência da substituição dos cátions B (Zr^{4+} ou Sn^{4+}) na organização estrutural das perovskitas a base de $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ | 19 |
| 3.3 | Métodos de obtenção dos óxidos ABO_3 | 21 |
| 3.4 | Fotocatálise heterogênea..... | 24 |
| 3.5 | Aplicações da fotocatalise heterogênea..... | 28 |
| 3.6 | Verde de malaquita – importância comercial e impactos do corante no meio ambiente | 30 |
| 4 | METODOLOGIA | 34 |
| 4.1 | Preparação dos fotocatalisadores..... | 34 |
| 4.1.1 | <i>Preparação do citrato de estanho</i> | 34 |
| 4.1.2 | <i>Preparação do citrato de zircônio</i> | 35 |
| 4.1.3 | <i>Preparação das resinas poliméricas dos óxidos</i> | 36 |
| 4.2 | Caracterizações estruturais e morfológicas..... | 37 |
| 4.3 | Testes fotocatalíticos..... | 38 |
| 4.3.1 | <i>Corante</i> | 38 |
| 4.3.2 | <i>Sistema Fotocatalítico</i> | 38 |
| 4.3.3 | <i>Condições experimentais</i> | 39 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 40 |
| 5.1 | Difração de Raio-X (DRX) | 40 |
| 5.2 | Espectroscopia na região do infravermelho | 45 |
| 5.3 | Espectroscopia Raman | 47 |
| 5.4 | Espectroscopia na região do Uv-Visível..... | 51 |
| 5.5 | Testes fotocatalíticos | 55 |
| 6 | CONCLUSÕES | 62 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 64 |

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos principais problemas ambientais enfrentados pela sociedade é a contaminação dos recursos hídricos, causada principalmente pelo despejo inadequado de águas residuais, contendo os mais variados tipos de contaminantes. As indústrias, os agronegócios e a agricultura são os responsáveis pelo maior consumo de água no Brasil e no mundo e também as maiores fontes poluidoras dos recursos hídricos. A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente nas últimas décadas, tornando-se um problema social e ambiental. Além disso, regiões altamente povoadas e industrializadas não têm água suficiente para que ocorra a depuração dos poluentes lançados e os tratamentos disponíveis não conseguem acompanhar o ritmo de geração de poluentes (CLARK, 2011).

Dentre os contaminantes, destacam-se os corantes orgânicos, que são utilizados nos mais diversos tipos de aplicações industriais, dentre as quais podem ser citadas a coloração e o tingimento de materiais têxteis, couros, papéis, plásticos, produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos. Nesse contexto, as indústrias têxteis se destacam por serem responsáveis por lançar rejeitos contendo compostos coloridos e de difícil degradação, que reduzem a taxa fotossintética e a disponibilidade de oxigênio, interferindo na biota aquática, além de apresentarem problemas de toxicidade e riscos à saúde humana (CRINE, 2006). Um desses corantes, o verde malaquita (MG) é um corante orgânico para materiais como seda, couro e papel. Nas últimas décadas, no entanto, surgiu como um agente controverso na aquicultura devido ao seu papel como agente antibacteriano e parasiticida (YONG, 2015). No entanto, o número de substâncias aprovadas para uso em peixes e frutos do mar é bastante limitado. Assim, algumas substâncias não aprovadas são usadas em todo o mundo como fungicida, ectoparasiticida e antisséptico na aquicultura (SHALABY, 2017).

A remoção destes contaminantes vem se tornando objeto de estudo pois, são um dos maiores problemas ambientais enfrentados pela indústria. O tratamento de efluentes contaminados por corantes pode se dar a partir de processos físicos, biológicos ou químicos. A literatura tem reportado trabalhos envolvendo a degradação deste tipo de contaminante por processos biológicos (sistemas de lodo ativado, lagoas aeradas) (CORREA et al., 2009) processos físicos (filtração,

coagulação/floculação), processos químicos (precipitação e oxidação química, adsorção) (KUNZ et al., 2002; VASQUES et al., 2011; DOTTO et al., 2011) e processos fotocatalíticos (CATANHO et al., 2006).

A fotocatalise heterogênea, destaca-se entre estes por ser um procedimento que utiliza semicondutores para acelerar a produção de radicais com alto poder de oxidação, em linhas gerais isso ocorre quando o catalisador é suspenso em água e é oxidado por uma fonte de energia maior ou igual ao seu *band gap*, os elétrons são excitados e migram da banda de valência para a banda de condução, gerando o par elétron-buraco e a partir desses formam os radicais hidroxilas e outras espécies intermediárias, as quais serão fundamentais no mecanismo indireto na fotodegradação de corantes orgânicos. Alguns fatores podem contribuir para acelerar a fotocatalise, como área superficial, interação com os substratos a serem degradados, o valor do *band gap*, entre outros. Deste modo, é importante a busca de um fotocatalisador que consiga aliar todos esses efeitos (OLIVEIRA, 2013; LOPES, 2013).

Nesse sentido, as perovskitas do tipo ABO_3 modificadas, semicondutores a base de estannatos e zirconatos tem demonstrado bons resultados para a degradação de corantes têxteis em efluentes, indicando que seu uso é adequado para efluentes industriais. De acordo com a literatura, as distorções e inclinações cooperativas dos octaedros destas perovskitas promovem maior mobilidade dos elétrons na rede cristalina, favorecendo a propriedade fotocatalítica. Além disso, observa-se que a substituição de cátions na rede da estrutura perovskita, favorece o controle do grau de distorções e inclinações dos octaedros, o que permite a otimização e/ou obtenção de novas propriedades (HSU, 2013).

Neste trabalho, perovskitas puras e modificadas a base de estannatos – zirconatos foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos com o objetivo de avaliar sua eficiência fotocatalítica na descoloração do corante Verde de Malaquita, tendo em vista sua ampla aplicação nos diversos setores da indústria e por apresentar teor de toxicidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência fotocatalítica dos óxidos a base de $ASnO_3$ ($A = Ca^{2+}$, Sr^{2+} ou Ba^{2+}) e $BaZr_xSn_{1-x}O_3$ ($x = 0, 0.5$ e 1) sintetizados pelo método dos precursores poliméricos para descoloração do corante verde de malaquita.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar óxidos a base de $ASnO_3$ ($A = Ca, Sr$ e Ba) e $BaZr_{1-x}Sn_xO_3$ ($x=0,0;$ $0,50$ e 1);
- Estudar a influência dos cátions Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (cátions A) na ordem e desordem estrutural do sistema $ASnO_3$;
- Avaliar os efeitos estruturais da substituição do Sn^{4+} pelo Zr^{4+} (cátion B) no sistema $BaZr_{1-x}Sn_xO_3$;
- Analisar os diferentes graus de simetria e a assimetria dos sistemas estudados na eficiência da descoloração do verde de malaquita;
- Otimizar a eficiência do tratamento do efluente através de ajustes dos seguintes parâmetros: concentração do corante e tempo reacional.

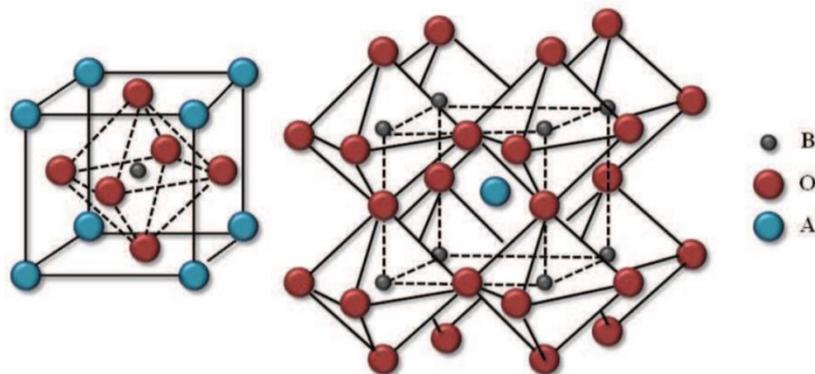
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Efeitos dos cátions A (Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) na organização estrutural das perovskitas ASnO_3

Os compostos de estrutura perovskita de fórmula geral ABO_3 são uma das maiores famílias de compostos em química inorgânica. Esta designação ocorreu em 1830 por um químico e mineralogista alemão, Gustav Rose, que descobriu o mineral CaTiO_3 . A vasta diversidade de propriedade desses compostos deriva do fato que os elementos metálicos naturais têm uma grande estabilidade de se manterem nesse tipo de estrutura e também por apresentarem a possibilidade de síntese com substituição de cátions, com fórmula do tipo $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ (x representa a quantidade em mol que será substituída). Estas características são responsáveis pela grande variedade de reações em que são utilizados como catalisadores, além da estabilidade dos estados de oxidação (PEÑA e FIERRO, 2001; TEJUCA et al., 1989).

Os materiais de óxido de perovskita têm a fórmula química geral ABO_3 , onde A representa um íon de metal de lantanídeo ou alcalino ou de terras raras e B um íon de metal de transição. Idealmente, óxidos de perovskita cristalizam na fase cúbica com o grupo de espaço $Pm3m$. Na célula de unidade do óxido de uma perovskita cúbica, o cátion maior (A) reside no canto da célula unitária, ao passo que o cátion menor (B) forma um BO_6 unidade residente no centro da célula unitária (SILVA, 2016).

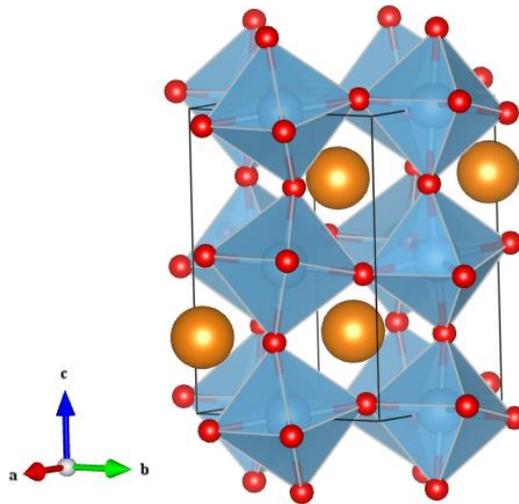
Figura 1- Modelo esquemático do ABO_3 – Estrutura cúbica.



Fonte: André, (2013).

A grande maioria desta classe exibe desvios na estrutura. Em condições normais de temperatura e pressão, grande parte das perovskitas apresentam distorções estruturais resultando em perda de simetria. A distorção surge pela combinação dos cátions A e B e uma distorção dos octaedros BO_6 , formando redes romboédricas, ortorrômbricas e tetragonais devido ao efeito *Jahn -Teller* e/ou devido à substituição do cátion A (SILVA, 2014). Esse mineral relativamente raro se apresenta na forma de cristais ortorrômbricos, ocorrendo naturalmente em rochas metamórficas (TARRIDA et al., 2009), como mostra figura 2 a seguir:

Figura 2- Modelo esquemático do ABO_3 - Estrutura ortorrômbrica.



Fonte: Blant, (2014).

Uma das perovskitas mais estudada é o estanato de estrôncio, SrSnO_3 que é um material dielétrico de grande importância tecnológica (NASCIMENTO et al., 2008). Esses materiais têm sido investigados atualmente por suas características dielétricas atraentes, encontrando aplicação como capacitores termicamente estáveis em indústrias eletrônicas, bem como capacitores de cerâmica, sensores, materiais de eletrodos de baterias, (ALVES et al., 2009). No entanto, tem se destacado por suas propriedades fotoluminescentes, sensoras e fotocatalíticas (LUCENA, 2013).

Apesar dessa importância tecnológica, esses estanatos ainda não foram completa e sistematicamente estudados. Este material tem muitas vantagens, incluindo largo *band gap* e estabilidade térmica. Eles exibem condutividade superior e alta mobilidade de elétrons devido à pequena massa efetiva de elétrons, pois a

banda de condução de elétrons consiste principalmente dos orbitais de Sn 5s (LIU, 2017).

A versatilidade e acessibilidade dos óxidos do tipo perovskita têm atraído um interesse significativo em amplos campos de materiais piezoelétricos, ferroelétricos, antiferromagnéticos, catalíticos e semicondutores (SUGAHARA, 2017). Os estannatos de metais alcalinos terrosos, que possuem fórmula geral $M\text{SnO}_3$ e $M_2\text{SnO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba) têm sido estudados, por apresentarem propriedades muito interessantes, com grande potencial para aplicação em eletrônica, como em capacitores termicamente estáveis com baixa permissividade, além de sensores de vários gases, incluindo CO , NO_x e vapor de H_2O , e catalisadores, visando reduzir a quantidade produzida de substâncias poluentes, tal como NO_x (NASCIMENTO et al., 2008).

Para a perovskita ASnO_3 , uma diminuição do tamanho do cátion A leva a um aumento da inclinação octaédrica e, conseqüentemente, à elevação do potencial da borda da banda de condução e à diminuição do potencial da borda da banda de valência que aumenta o intervalo da banda. Além disso, essas distorções influenciam a largura das bandas, o que afeta a mobilidade dos portadores (TEXEIRA et. Al., 2019).

Nestes compostos, o ambiente octaédrico local em torno de Sn^{4+} é mantido e a conectividade octaédrica de compartilhamento de canto da estrutura da perovskita também é preservada. No entanto, a diferença nas simetrias é causada por um desajuste no ajuste do cátion alcalino terroso para a cavidade cúbico-octaédrica na rede octaédrica de compartilhamento de canto, esse descompasso é devido ao menor raio iônico de Sr^{2+} (118 pm) ou Ca^{2+} (100pm) comparado ao de Ba^{2+} (135 pm). Como consequência, uma mudança na rede de Bravais ocorre quando o cátion A é alterado (SALES et. al., 2014).

Estudos mostraram que o BaSnO_3 exibiu um desempenho eficiente quando utilizado como material fotoânodo para células solares sensibilizadas por corantes. O BaSnO_3 dopado com La foi relatado como um candidato promissor para óxidos condutores transparentes (TCOs), e sua mobilidade elétrica pode chegar a $320 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que é o maior valor de todos os TCOs relatados na literatura (HUANG et. al., 2015).

3.2 Influência da substituição dos cátions B (Zr^{4+} ou Sn^{4+}) na organização estrutural das perovskitas a base de $BaZr_{1-x}Sn_xO_3$

O $BaSnO_3$ foi estudado em várias aplicações nos últimos anos, mas não é amplamente explorado como fotocatalisador. Apesar de seu *gap* de 3,1 eV, geralmente é relatada uma pequena atividade, sendo atribuída a uma alta taxa de recombinação de orifícios de elétrons. Essa desvantagem pode ser superada pelo uso de materiais nanoestruturados, que atingiram alta atividade na fotodegradação de corantes orgânicos. Uma atividade alta também pode ser alcançada, usando a capacidade da perovskita para formar soluções sólidas, resultando em defeitos, o que pode, portanto, melhorar suas propriedades fotocatalíticas (MOURA, 2017).

Segundo, VALI (2008), o zirconato de estrôncio ($SrZrO_3$) possui uma estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente com o grupo espacial *Pbnm*. Óxidos de perovskita baseados em $SrZrO_3$ têm sido estudados por sua condutividade protônica de alta temperatura, o que os torna candidatos potenciais para eletrólitos em alguns novos dispositivos eletroquímicos, como células de combustível de óxido sólido e sensores de hidrogênio. Além disso, esse composto é um material de grande potencial tecnológico que é importante pelas suas propriedades mecânicas, térmicas, químicas e elétricas mais comuns, como alta constante dielétrica, alta resistência à ruptura, baixa densidade de corrente de fluxo e abertura de banda larga (J. LIU et al, 2012).

Essas estruturas são frequentemente distorcidas, exceto em altas temperaturas. Assim, à temperatura ambiente, os perovskitas exibem uma estrutura deformada que induz sua distorção. As simetrias ortorrômbicas ou tetragonais observadas resultam de inclinações e distorções dos octaedros da BO_6 . Estas distorções podem ser descritas em termos da inclinação do BO_6 octaédrica que varia sistematicamente com a proporção de tamanho dos cátions que ocupam os locais dodecaédricos e octaédrico (TARRIDA, 2009). Entretanto, dependendo dos raios iônicos e da eletronegatividade dos cátions do local A e B, ocorre a inclinação do octaedro, o que dá origem a estruturas de simetria mais baixas. Como visto a partir da estrutura cristalina, os cátions do sítio B estão fortemente ligados ao oxigênio (ou qualquer outro ânion), enquanto os cátions do sítio A têm interações relativamente mais fracas com o oxigênio. Dependendo do tipo de cátion que ocupa os locais da

rede, essas interações podem ser alteradas para produzir as diferentes geometrias de cristais de perovskita (KANHERE, 2014).

O zirconato de cálcio (CaZrO_3), também denominado de lakargita, apresenta transição polimórfica de ortorrômbico para cúbico, em torno de 1750°C (HOU, 2008), sua rede cristalina apresenta aglomerados octaédricos distorcidos de ZrO_6 e CaO_{12} , esta estrutura é composta por aglomerados com ligações fortes entre [... O – Zr – O ...]vizinhos aos aglomerados[... Ca – O – Ca ...]. A quebra de simetria destes aglomerados pode surgir por diversos fatores, tais como: distorções na aglomeração [ZrO_6], alterações nos comprimentos de ligação O – Zr – O, mudanças nos ângulos de ligação e formação de vacâncias de oxigênio (LONGO et al., 2008). É bem estabelecido que os efeitos de ordem-desordem estrutural ocorrem a curto, médio ou longo alcance, o que resulta em alterações na estrutura de bandas dos materiais, afetando suas propriedades fotoluminescentes (LONGO et al., 2011).

Os zirconatos de bário dopados com aceitador surgiram como eletrólitos promissores para futuras células a combustível de óxido sólido, de temperatura intermediária e ambientalmente amigável, devido à sua alta condutividade de prótons combinada com alta estabilidade química. O papel dopante do aceitador, como Y substituído por Zr em BaZrO_3 , é criar um material com deficiência de oxigênio ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-x/2}$), que pode ser carregado com prótons para dar um análogo hidratado, condutor de prótons, $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3\text{H}_x$. Os prótons são ligados a oxigênio como grupos hidroxila ($-\text{OH}$) e migram por toda a rede através de uma sequência de transferências de prótons entre os oxigênios vizinhos e movimentos rotacionais do grupo O-H entre tais transferências (NOFERINI et al., 2017).

Embora essa transferência de prótons tenha sido principalmente identificada como sendo o movimento mais lento, alguns estudos computacionais mostraram que a barreira de energia para a rotação do grupo O – H pode ser maior do que para a transferência de prótons. Além disso, os efeitos dos limites de grãos, de deformação e de átomos de dopantes na dinâmica dos prótons não são totalmente compreendidos. Alterando o tipo e a concentração dos átomos de dopante, os zirconatos de bário condutores de prótons geralmente apresentam uma condutividade de prótons consideravelmente diferente (NOFERINI et al., 2017).

Sem defeitos de cristal, BaZrO_3 só pode absorver luz ultravioleta, que é de apenas 4-7% no espectro solar, devido ao seu grande intervalo de bandas. A capacidade de absorção de luz de tais materiais de banda larga pode ser

sintonizada com a luz visível, modificando sua posição de banda, introduzindo vacâncias de oxigênio ou dopando diferentes metais em sua rede (PATRA et al., 2018).

Recentemente, vários relatos na literatura provaram que as vacâncias de oxigênio em semicondutores de óxido podem melhorar a absorção de luz solar, estreitando seu *band gap*, reduzindo assim a probabilidade de recombinação de portadores de carga foto gerados. A probabilidade de recombinação entre elétrons e buracos pode ser reduzida pela presença de vacâncias de oxigênio na superfície, que atuam como estados de armadilha para portadores de carga fotoinduzida (PATRA et al., 2018).

Com base nas pesquisas supracitadas, pode-se destacar que o fotocatalisador de perovskita é altamente dependente de sua morfologia e tamanho de partícula. Isso se deve ao processo heterogêneo na fotocatalise que torna a área de superfície do semicondutor aplicado um dos parâmetros cruciais na eficiência de absorção de luz e adsorção de poluentes (YAHYA et al., 2018).

Diferentes métodos de síntese têm sido relatados na literatura para obter os óxidos dopados. Podendo ser preparados por reação em estado sólido convencional entre ZrO_2 e $CaCO_3$ ou CaO a altas temperaturas (HWANG et al., 2006, DUDEK et al., 2009). Este método é de fácil utilização, porém, possui certas desvantagens que afetam o processo de sintetização, como elevada temperatura de processamento, distribuição não uniforme de tamanhos de partícula, área superficial baixa, falta de homogeneidade, dentre outras.

Também existem outros métodos químicos retratados na literatura utilizados para síntese que minimizam estas desvantagens, tais como os métodos químicos úmidos como o método dos precursores poliméricos, o método sol-gel, o método de coprecipitação (LEE et al., 2012, WANG et al., 2007) e o processo hidrotérmico (XU et al., 2007, XU et al., 2011) que possibilitam a síntese de pós com estequiometria desejada, discutiremos melhor estes métodos a seguir.

3.3 Métodos de obtenção dos óxidos ABO_3

O método *sol-gel* é descrito como a preparação de polímeros inorgânicos ou cerâmicas a partir de uma solução através de uma transformação de precursores líquidos para um sol coloidal e, finalmente, para uma estrutura de rede chamada

"gel" (DANKS, 2016). A química do processo sol-gel é baseada em reações de hidrólise e policondensação. Os alcóxidos metálicos $[M(OR)_3]$ são moles versáteis para obtenção de óxidos, devido à sua capacidade de formar solução homogênea em grande variedade de solventes e na presença de outros alcóxidos ou derivados metálicos e também por sua reatividade frente a reagentes nucleofílicos como água (LIVAGE et al., 1998).

O princípio da *síntese hidrotermal* baseia-se numa reação em solução aquosa ou suspensão dos precursores a alta temperatura e pressão. Geralmente a temperatura varia entre 100 ° C e a temperatura crítica da água a 374 ° C. Pós cristalinos são obtidos e o passo adicional de calcinação não é necessário. O tamanho e a forma das partículas podem ser modificados pela temperatura de reação, pH, tempo e concentração dos reagentes (FRUTH et al., 2010). Em condições hidrotermais a solubilidade das partículas amorfas é significativamente aumentada e a cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação – porém no núcleo cristalino (MOURÃO et al., 2009).

As *reações no estado sólido* se processam com um mínimo de movimento atômico. Algumas reações no estado sólido aparentemente não seguem as regras topológicas e procedem ou através de defeitos ou em superfícies ou sítios onde o empacotamento cristalino é desordenado. Mais recentemente, e visando um melhor entendimento das fotorreações no estado cristalino, foi introduzido o conceito de cavidade reacional, que representa qualitativamente o espaço ocupado pelo reagente. Assim, os movimentos atômicos que se seguem durante uma determinada reação exercem pressão sobre as paredes da cavidade, a qual torna-se distorcida, limitando tanto os movimentos de deslocamento molecular quanto as mudanças conformacionais que são permitidas durante a reação. A nível molecular, tem sido mostrado que as reações no estado sólido somente podem ocorrer quando existe uma forte similaridade entre a estrutura dos reagentes, o estado de transição e o produto final (SOBRINHO, 2002)

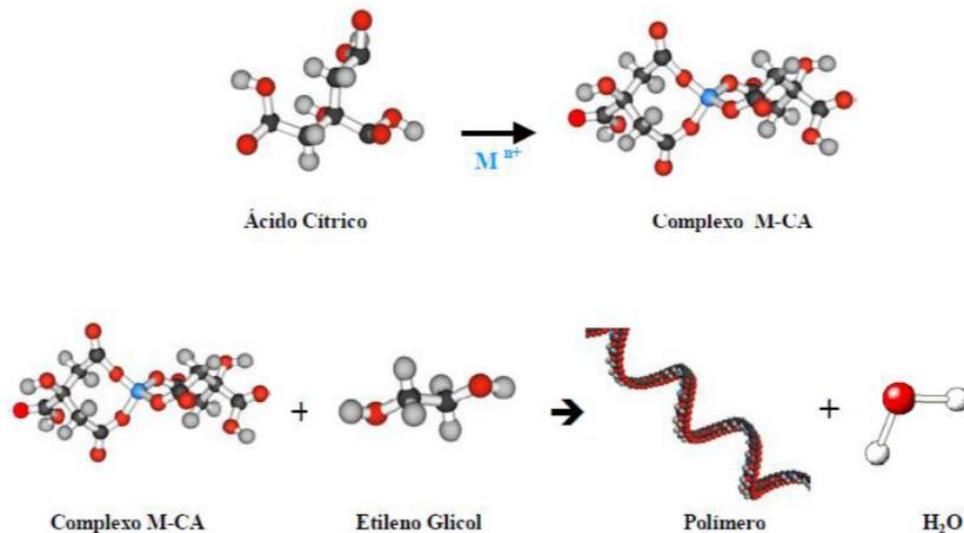
O método de *coprecipitação*, consiste basicamente em uma reação química entre o precursor e o mineralizante sob aquecimento e agitação (CRUZ et al., 2014). Conhecido como um método representativo para obter pós de catalisador heterogêneo tendo boa homogeneidade e uma temperatura de calcinação relativamente baixa. No entanto, foi relatado que a propriedade de superfície e a atividade do catalisador preparado pela coprecipitação podem ser grandemente

afetadas por várias condições de preparação, tais como identidade de precursores, valor de pH da coprecipitação e temperatura de coprecipitação (Y. SIM et al., 2019).

O método dos *precursores poliméricos*, utilizado neste trabalho, é baseado no método de Pechini, tem se destacado como processo promissor e alternativo na síntese de nanopartículas de vários tipos de óxidos, obtendo sucesso na aquisição de nanomateriais. Este método define o tamanho das partículas obtidas e seu comportamento quando aplicadas em processos químicos (ZOCCAL et al., 2010).

Este método está baseado na quelação de cátions metálicos que, ao reagir com ácido cítrico, formam complexos estáveis. Na sequência, ocorre uma reação de poliesterificação, a partir do etilenoglicol, resultando em uma rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado formando uma resina polimérica com cátions uniformemente distribuídos. Na etapa seguinte ocorre a calcinação, necessária para eliminação dos constituintes orgânicos e obtenção da fase desejada (LAZARIVIC et al., 2009).

Figura 3- Representação esquemática do método Precursor Polimérico.



Fonte: Silva, (2014).

O método dos precursores poliméricos, vem se destacando por seu custo benefício, simplicidade, qualidade cristalina, alta homogeneidade e controle exato de estequiometria na síntese de filmes finos e partículas de tamanho nanométrico (GUALBERTO, 2017). A ideia central do método é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica. Um tratamento térmico em temperaturas mais altas (a partir de

400 ° C) causa a liberação da matéria orgânica e a formação dos cristalitos devidamente ordenados. Este resultado é particularmente interessante quando se deseja a obtenção de materiais com alta cristalinidade e controlada distribuição dos constituintes na rede cristalina (MOURÃO et al., 2009).

SILVA (2014) reporta que a razão ácido cítrico/metálico (AC:Mn⁺) está associada diretamente à estequiometria dos óxidos, buscando garantir que todos os cátions estejam quelados e que a proporção AC:EG não promova mudanças estequiométricas no produto final, mas, implica na necessidade de variações na temperatura e no tempo de eliminação do material orgânico.

O método de preparação possui uma forte dependência com as propriedades do catalisador utilizado em reações fotocatalíticas, devido a mudanças observadas na atividade, cristalinidade e seletividade. Suas propriedades tornam-se superiores em escala nanométrica com alta homogeneidade e composição química estável (NASCIMENTO, 2015).

Os catalisadores produzidos pelo método dos precursores poliméricos possuem propriedades fotocatalíticas, podendo ser aplicados em POAs (Processos Oxidativos Avançados). Estes vêm sendo amplamente utilizados como uma alternativa no tratamento de efluentes contaminados, em especial processos fotocatalíticos (MOURÃO, 2009). Dentre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, tendo se mostrado uma metodologia promissora nas últimas décadas, nela utilizam-se semicondutores fotoativos atuando como fotocatalisadores para a degradação dos substratos (CERVANTES et al., 2009).

3.4 Fotocatálise heterogênea

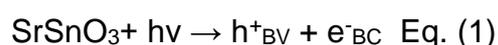
A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia de remediação alternativa e tem atraído a atenção de muitos grupos de pesquisa em todo o mundo. Esta técnica tem sido frequentemente relatada por oferecer uma série de vantagens importantes, incluindo o uso potencial de irradiação da luz solar, operação em condições ambientais e potencial reutilização do catalisador (DJOUADI et al., 2018).

Conforme RAUF e ASHRAF (2009), existem dois prováveis mecanismos na reação fotocatalítica. O mecanismo direto, que pode ser explicado com base na produção de elétrons e buracos pela fotoexcitação do catalisador, no qual a molécula do corante adsorve diretamente sobre a superfície do catalisador, para

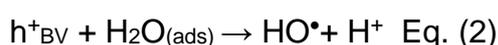
formar um estado reativo onde ocorrerá a oxidação direta do corante. Já o mecanismo indireto está relacionado com a produção de pares elétron-buraco em que são fotogerados na superfície do catalisador. O buraco atrai moléculas de água que conduzem à formação de radicais HO• e H⁺, permitindo a formação de H₂O₂ que se decompõem em radicais OH⁻ por meio da sua reação com o oxigênio fornecido no meio, que é reduzido no processo pelos elétrons na banda de condução. Finalmente, os radicais formados durante este mecanismo são responsáveis pela oxidação da molécula orgânica.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente A_xSnO₃ ou Ba(B_xB'_{1-x})O₃) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência e bandas de condução, sendo a região entre elas chamada de “*band gap*” (CERVANTES et.al., 2009).

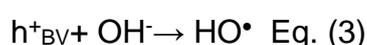
Segundo KLAFKE (2016), na fotocatalise heterogênea, uma espécie semicondutora exposta a luz ultravioleta, absorve um fóton de luz com energia maior ou igual à de “*band gap*” em seguida o elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Ou seja, o elétron é promovido a um estado eletronicamente excitado que se caracteriza pela geração de um buraco (h_{BV}⁺) ou sítio oxidante, e o sítio redutor (e_{BC}⁻) também chamado de par elétron-buraco (e⁻, h⁺), na superfície do semicondutor (MATTHEWS, 1984 e AL-EKABI e SERPONE, 1988), como mostra a equação:



O buraco formado, h_{BV}⁺, na banda de valência reage com a água formando um radical hidroxila e um próton de acordo com a equação:



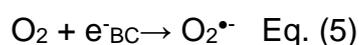
O buraco formado h_{BV}⁺ reage também com o íon hidroxila formando um radical hidroxila de acordo com a equação:



Tanto a molécula da água quanto o íon hidroxila estão adsorvidos na superfície do semiconductor, para gerar HO[•] ou ainda, oxida diretamente o corante:



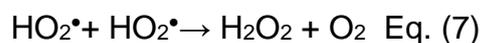
Além disso, de acordo com Okamoto et al. (1985), o elétron da banda de condução reage com oxigênio molecular, reduzindo-o ao ânion radical superóxido, O₂^{•-} de acordo com a equação:



Que, em seguida, reage com o próton para formar o radical hidroperóxido, HO₂[•] como mostra a equação:



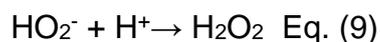
Os radicais hidroperóxidos HO₂[•] formam peróxido de hidrogênio e oxigênio, reagindo de acordo com a equação:



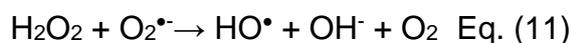
O radical superóxido também reage com o radical hidroperóxido formando o ânion hidroperóxido e oxigênio:



O ânion hidroperóxido, reage com o cátion de hidrogênio produzindo peróxido de hidrogênio:

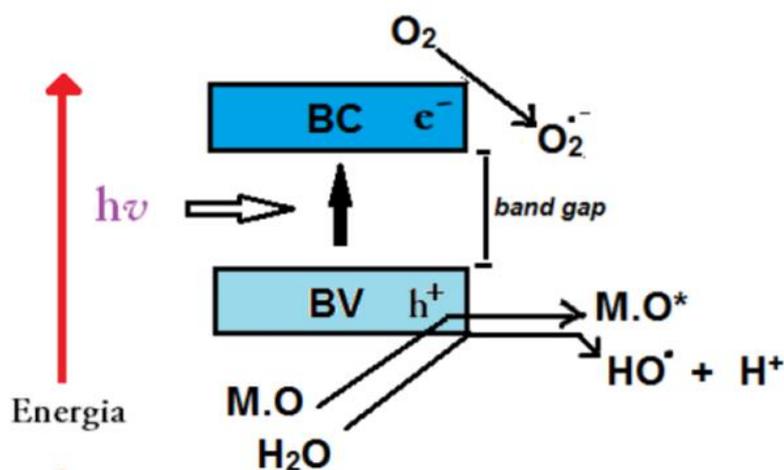


Em seguida ocorre a geração de radicais hidroxila pela quebra do peróxido de hidrogênio:



As lacunas foto geradas podem oxidar a molécula orgânica formando R^+ , ou reagir com OH^- ou H_2O oxidando estas espécies a HO^\bullet . Outras espécies altamente oxidantes (por exemplo, radicais de peróxido de hidrogênio) são responsáveis pela fotodecomposição heterogênea com semicondutores nos substratos orgânicos, tais como corantes. O radical HO^\bullet resultante é um agente oxidante muito forte e pode oxidar a maioria dos corantes. Quando é utilizada luz solar ou uma fonte de luz artificial, é possível que ambos os mecanismos (foto-oxidação e fotossensibilização) ocorram, tornando difícil distinguir se o mecanismo de oxidação fotocatalítica é superior ao de oxidação fotossensibilizada. Os princípios eletrônicos envolvidos no processo fotocatalítico são apresentados resumidamente na Figura 4:

Figura 4-Esquema mostrando os princípios eletrônicos envolvidos no processo fotocatalítico. Onde: BV = Banda de Valência; BC = Banda de Condução; e^- , h^+ = par elétron-buraco, M.O = Matéria Orgânica; M.O^* = Matéria Orgânica oxidada.



Fonte: Alves, (2009 com adaptações).

KUNZ et al. (2002), relata que a aplicação da fotocatalise no tratamento de efluentes têxteis tem sido relativamente pouco estudada, no entanto vários artigos têm sido publicados estudando-se a degradação de corantes isolados. Embora a

elevada eficiência da fotocatalise heterogênea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado bastante a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala. Dentre as mais importantes limitações pode-se citar:

- 1) necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresentam um “*band gap*” correspondente à região ultravioleta;
- 2) dificuldades na penetração da radiação no meio de reação e dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões;
- 3) dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala, principalmente em função dos inconvenientes anteriores.

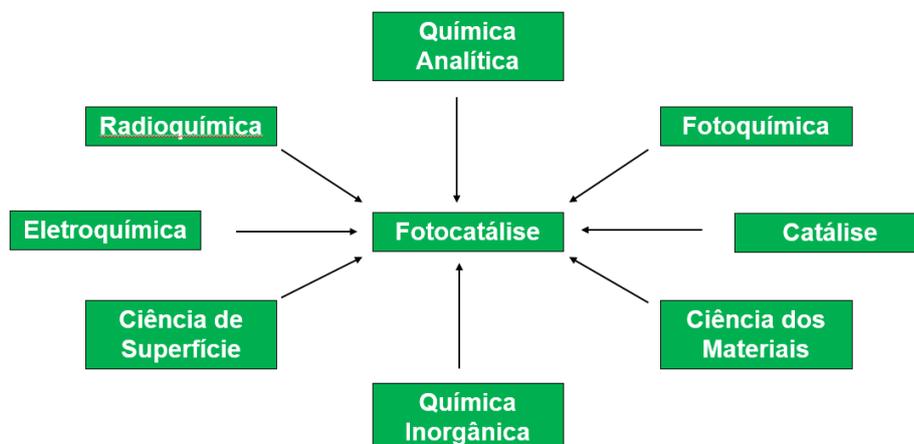
Com o aumento do desenvolvimento econômico e a melhoria da qualidade de vida, as questões associadas à poluição ambiental e à energia estão aumentando. Assim, a degradação fotocatalítica tem atraído ampla atenção por causa de vantagens como limpeza, boa estabilidade e possível uso de energia solar. Os materiais de perovskitas semicondutores têm despertado um enorme interesse, devido à sua promissora aplicação na produção de energia renovável e purificação ambiental (ZHANG et. al., 2018).

3.5 Aplicações da fotocatalise heterogênea

A fotocatalise tem sido estudada há muito tempo para aplicações de energia limpa e ambientais. Nas últimas duas décadas, o número de aplicações baseadas em fotocatalise tem aumentado bastante, enquanto uma ampla gama de sistemas de materiais tem sido desenvolvida.

O campo de aplicação da fotocatalise está sendo bastante explorado na área científica nos últimos anos devido a sua ampla gama de disciplinas correlatas (Figura 5) e sua ótima contribuição nas pesquisas.

Figura 5- Contribuições de várias subdisciplinas de química para a fotocatalise.



Fonte: Gualberto, (2017, com adaptações).

A fotocatalise tem um interesse particular na produção de hidrogênio a partir da água usando energia solar. Além disso, a conversão de CO₂ em hidrocarbonetos (combustíveis) também é de interesse significativo, pois é uma solução para reduzir as emissões de CO₂ em todo o mundo. Além da geração de energia limpa, a fotocatalise possui várias aplicações promissoras no campo ambiental. Algumas aplicações incluem degradação de compostos orgânicos voláteis para tratamento de água, ação germicida e antimicrobiana, descoloração de corantes industriais, fixação de nitrogênio na agricultura e remoção de poluentes atmosféricos NO_x / SO_x. Essas aplicações impulsionaram o desenvolvimento de diversos sistemas de materiais adequados para aplicações específicas (KANHERE, 2014).

A fotocatalise heterogênea tem encontrado aplicação também em superfícies autolimpantes, e conversão fotoeletroquímica (NAKATA, 2012). Tem sido utilizada para degradar várias classes de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos. Podem ser citadas, entre os orgânicos, as classes de compostos: alcanos, alcenos, haletos de alquila, alcoóis alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, aromáticos, haletos de arila, fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, fármacos, pesticidas e corantes (MILLS et al., 1993).

Como é comum nos ciclos de inovação tecnológica, as rotas de desenvolvimento aparentam se sobrepor, de forma a solucionar conjuntamente a cada um dos requisitos de determinado desafio tecnológico. Neste sentido, o desenvolvimento de nanoestruturas para fotocatalise tem demonstrado grandes vantagens por conseguir aliar diferentes estratégias na concepção de novos

materiais com controle de fatores de forma, elevada área superficial, alta cristalinidade, controle de defeitos, agentes dopantes e formação de heteroestruturas. Essa capacidade de manipulação tem tornado possível a síntese de fotocatalisadores com uma grande complexidade estrutural e a fabricação de verdadeiros nanodispositivos optoeletrônicos, capazes de criar novas e revolucionárias tecnologias de captação de energia solar com uma alta eficiência (AMARAL, 2016).

De acordo com GOUVEA (2005), devido as propriedades físicas e químicas de óxidos dependerem fortemente da forma e do tamanho dessas partículas. Com a redução do tamanho das partículas é possível alterar as propriedades macroscópicas do material, aprimorando e criando novas aplicações. Deste modo, as propriedades gerais desses materiais podem ser otimizadas através da variação do tamanho das partículas, tornando-os elementos a serem utilizados tecnologicamente em dispositivos magnéticos, ópticos, bem como em catalisadores.

Apesar da grande quantidade de dados sobre os seus efeitos tóxicos, o Verde de Malaquita é ainda muito utilizado como parasiticida em aquicultura e outras indústrias, como a indústria têxtil (SRIVASTAVA, 2004). Assim, torna-se necessário estudar a aplicação de POAs, como a fotocatalise e realizar testes no tratamento de efluentes contendo o Verde de Malaquita (CUIPING et. al., 2013).

3.6 Verde de malaquita – importância comercial e impactos do corante no meio ambiente

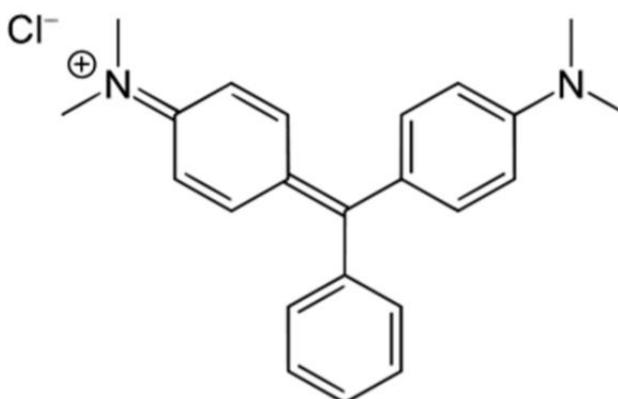
A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna no tingimento consiste de dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (GUARATINI, 1999).

Os corantes são substâncias intensamente empregadas para a coloração de vários substratos, tais como: alimentos, cosméticos, plásticos, substratos têxteis, etc. São retidos por adsorção física, formação de soluções, sais ou complexos com metais, retenção mecânica ou por constituição de pontes químicas covalentes (ROSALEN, 2004).

Nos últimos anos, um dos mais sérios desafios que os cientistas estão enfrentando é a poluição ambiental. Um desses desafios é omitir os poluentes tóxicos e prioritários dos efluentes antes de serem lançados no meio ambiente. Os corantes dificultam a penetração da luz nos riachos, impedem a fotossíntese e também podem formar quelatos com íons metálicos, todos resultando em toxicidade dos organismos vivos. Como resultado, o tratamento de efluentes contendo tais corantes tornou-se de grande importância para os pesquisadores (AZIMI et al., 2019).

O verde de malaquita (MG), a sigla do inglês *Malachite Green*, um corante N-metil-diamino-trifenilmetano, é encontrado na forma sólida e cristalina. É um corante catiônico, amplamente utilizado no tingimento de têxteis, alimentos, papeis, cosméticos e plásticos que possui alta solubilidade em água e, em soluções possui a cor verde azulada, varia de acordo com o pH do meio (COSTA, 2009).

Figura 6- Fórmula estrutural do verde de malaquita.



Fonte: Silva, (2014).

O MG está disponível comercialmente sob diversas formas, principalmente como oxalato ou cloreto em uma solução mínima de 50% (m/v). Essa última forma (MG-Cl⁻) é a variedade mais utilizada industrialmente (SRIVASTAVA et al., 2004). Na Tabela a seguir estão apresentadas algumas informações a respeito desse corante.

Tabela 1-Corante verde de malaquita.

| Características | MG |
|------------------------------|---|
| Nome IUPAC | 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,N-dimetil-anilina |
| Número no <i>ColourIndex</i> | 42000 |
| Fórmula molecular | C ₂₃ H ₂₅ N ₂ Cl |
| Massa molar | 365 g mol ⁻¹ |

Fonte: Saha, (2010, com adaptações).

Segundo Chowdhury et al. (2011), o corante MG tem sido o mais utilizado para colorir entre todos os outros corantes de sua categoria. É um biocida amplamente utilizado na indústria da aquicultura em todo o mundo. É também usado como agente corante alimentar, aditivo alimentar, um desinfetante medicinal e anti-helmíntico, bem como um corante nas indústrias da seda, lã, juta, couro, algodão, papel e acrílico.

No entanto, a literatura tem reportado inúmeros relatos descrevendo os seus efeitos perigosos e cancerígenos. É conhecido por ser altamente citotóxico e carcinogênico para células de mamíferos e atua como um promotor de tumor do fígado. Em humanos, pode causar irritação no trato respiratório se inalado e causar irritação no trato gastrointestinal após a ingestão. O contato do verde de malaquita com a pele causa irritação com vermelhidão e dor; em contato com o olho levará a lesões permanentes dos olhos humanos. Também afeta a vida aquática e causa efeitos prejudiciais no fígado, guelra, rim, intestino, gônadas e células gonadotróficas da hipófise. Portanto, o tratamento de efluente contendo esse corante é de interesse devido aos seus impactos nocivos sobre as águas receptoras. Embora o uso de MG na aquicultura tenha sido restringido ou banido em muitos países, o uso de MG na piscicultura ainda foi encontrado devido ao seu baixo custo e disponibilidade (GUI, 2018).

Para tratamento dos efluentes da indústria têxtil surgiram diversos tipos de mecanismos de remoção tais como a adsorção, agentes floculadores e coagulantes, filtração, osmose reversa, aplicação de fotocatalise, processos oxidativos e utilização de ozônio, possibilitando o reuso da água (COSTA, 2009).

A fotodegradação é um dos métodos mais eficazes, pois decompõe os contaminantes perigosos e os transforma em subprodutos seguros. Filtração por

membranas e fotodegradação têm sido consideradas uma tendência promissora para reduzir os resíduos e custos de filtração no futuro (MOHAMED et al., 2019).

Segundo DAS (2018), escassez de água potável em todo o mundo tornou-se uma preocupação séria e requer materiais inovadores e inteligentes para remover as toxinas das águas residuais. A onipresença de corantes, como o MG, nos efluentes de empresas têxteis, de papel, plásticos, tintas e cosméticos é tóxica, carcinogênica e mutagênica, vem causando sérios riscos à saúde e ameaçando organismos aquáticos. Mais de 280.000 toneladas de corantes são liberados anualmente nos efluentes industriais para o meio aquoso, causando danos à flora e à fauna. Estes efluentes que contêm corantes tóxicos devem ser tratados adequadamente para mitigar os danos potenciais causados aos ambientes. Isto pressiona por um processo para tratar corantes de uma maneira economicamente viável e ambientalmente amigável (ARUNPRASATH et al., 2019).

Na literatura há vários relatos, onde a obtenção de nanopartículas em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada exerce uma grande influência nos resultados de fotocatalise e a dopagem de óxidos mistos aumenta significativamente os resultados, devido a diminuição do *band gap*. O processo é uma alternativa viável para sínteses com um rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e pureza de fase. Deste modo, fotocatalisadores seriam eficientes na degradação de corantes orgânicos.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação dos fotocatalisadores

Os óxidos a base de ASnO_3 ($A=\text{Ca, Sr, Ba}$) e $\text{BaZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,5; 1$) foram sintetizados pelo método dos percussores poliméricos, conforme descrito pela literatura (ALVES et al., 2009). Os reagentes utilizados na preparação dos óxidos puros e modificados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Reagentes utilizados na obtenção dos óxidos.

| 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 | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | 99,0 | Química Moderna |
| Nitrato de Cálcio | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca}$ | 99,0 | Química Moderna |
| Nitrato de Estrôncio | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 98,0 | Vetec |
| Acetato de Bário | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba}$ | 98,0 | Vetec |
| Ácido Nítrico | HNO_3 | 65,0 | Química Moderna |
| Cloreto de Estanho | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 99,9 | Dinâmica |
| N-propóxido de Zircônio | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Zr}$ | 70,0 | Sigma Alderich |

Fonte: Própria, (2018).

Os óxidos foram preparados seguindo três etapas sucessivas: síntese do citrato de estanho, síntese do citrato de zircônio e por fim a síntese das resinas poliméricas dos óxidos puros e substituídos. Tais etapas serão descritas detalhadamente nos itens a seguir.

4.1.1 Preparação do citrato de estanho

Inicialmente, dissolveu-se, sob agitação constante e aquecimento na faixa de 60 a 70 ° C, uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico monohidratado em um béquer contendo água destilada. Em seguida, adicionou-se a esta solução,

lentamente, o cloreto de estanho dihidratado, em uma razão de 3:1 em mol (ácido cítrico:cloreto de estanho).

Após a adição completa do cloreto de estanho e sua total dissolução, obteve-se uma solução límpida de citrato de estanho. Depois desta etapa, com auxílio de uma bureta, adicionou-se o hidróxido de amônio ajustando o pH para um valor menor ou igual a 3. Concomitante a este processo, o béquer contendo a solução de citrato de estanho foi imerso em água gelada e bastante gelo a fim de facilitar o processo de precipitação do citrato de estanho. Após a formação do precipitado branco, citrato de estanho, íons cloreto (Cl^-) remanescentes do precursor, ainda permanecem em solução, sendo necessária à sua eliminação. Para isto, a solução contendo o precipitado de citrato de estanho foi então “lavada” por diversas vezes com água destilada. A ausência de Cl^- em solução foi confirmada fazendo-se um teste qualitativo com nitrato de prata (AgNO_3). Com a eliminação completa destes íons, a solução foi filtrada, recolheu-se o filtrado e colocou-o em estufa para secagem em uma temperatura de 70°C por 24 horas. Depois de seco, o citrato foi pulverizado e armazenado na geladeira em recipiente plástico, para posterior padronização por gravimetria.

4.1.2 Preparação do citrato de zircônio

Para a preparação do citrato de zircônio, foi utilizada a mesma proporção de 3:1 em mol (ácido cítrico: zircônio) utilizada para preparar o citrato de estanho, como descrito anteriormente.

Inicialmente, partindo de quantidades estequiométricas dos reagentes a serem utilizados na síntese, o ácido cítrico foi dissolvido em um béquer contendo água destilada, sob uma agitação constante e aquecimento em uma temperatura de aproximadamente 60°C . Após completa dissolução do ácido, foi adicionado, aos poucos com auxílio de uma bureta, o isopropóxido de zircônio. Uma vez adicionado todo o isopropóxido de zircônio e mantendo-se o volume inicial da solução com adição de água destilada (sempre que necessário), obteve-se uma solução límpida que é o citrato de zircônio. Esta solução foi então filtrada e armazenada em vidro âmbar, para evitar a influência da luz nas propriedades da solução obtida, e posterior padronização por gravimetria.

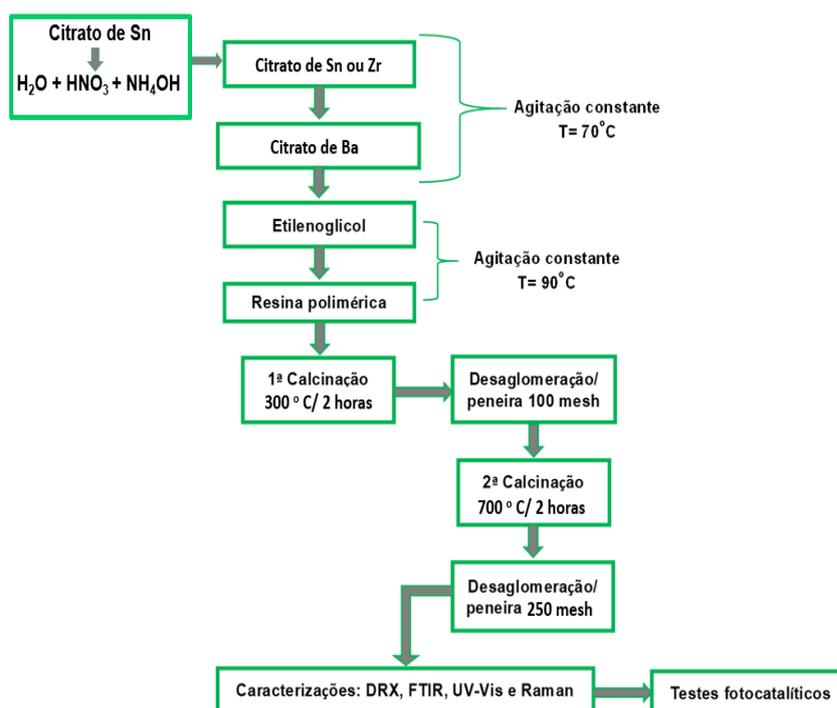
4.1.3 Preparação das resinas poliméricas dos óxidos

O processo de síntese dos materiais puros e modificados foi realizado colocando-se em um béquer a solução de citrato de estanho (solução 1), preparada sob a presença de ácido nítrico em agitação constante e temperatura de 70 ° C, em seguida a esta solução foi adicionada quantidades estequiométricas adequadas da solução de citrato de zircônia para dar origem aos óxidos substituídos (solução 2).

Posteriormente, uma solução de citrato de cálcio, estrôncio ou bário (solução 3) foram preparadas a partir do nitrato de cálcio, nitrato de estrôncio e acetato de bário, respectivamente, adicionadas em quantidades estequiométricas a solução mãe (solução 1) sob agitação constante e temperatura a 70 °C.

Por fim, foi adicionado o etilenoglicol, afim de promover a reação de polimerização. A solução resultante foi deixada sob agitação constante e aquecimento até atingir 90 ° C, para a total eliminação do NOx presente na solução e para que ocorresse a formação do gel polimérico chamado de resina, que foi deixado em capela para que ocorresse a evaporação e a redução do volume inicial à metade, conforme representado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma da síntese do $ASnO_3$ ($A= Ba^{2+}$, Sr^{2+} e Ca^{2+}) pelo Método dos Precursores Poliméricos.



Fonte: Própria, (2019).

A resina polimérica foi levada a um tratamento térmico primário a 300 ° C por 2 horas, obtendo assim os respectivos pós precursores que foram desaglomerados em uma peneira de 100 mesh obtendo o *puff*. Em seguida, as amostras foram calcinadas 700 ° C por 2 horas, após passaram pela peneira de 250 mesh e então caracterizadas por difração de raios-x (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman e espectroscopia UV-Vis.

4.2 Caracterizações estruturais e morfológicas

As análises foram caracterizadas no NÚCLEO de Pesquisa e Extensão - LACOM, do Departamento de Química do CCEN na UFPB, através de uma parceria com o grupo.

Foram realizadas as seguintes caracterizações:

- Espectroscopia de Infravermelho (IV) - Para acompanhamento da eliminação da matéria orgânica, as amostras foram analisadas utilizando um espectrofotômetro IRPRESTIGE-21, da marca SHIMADZU. Pelo método de pastilha de KBr. A varredura foi feita de 4000-400 cm^{-1} ;
- Espectroscopia Raman - Avaliação da organização a curto alcance dos materiais foi realizada em um Espectrofotômetro Raman com acessório para fotoluminescência, as medidas foram realizadas num microscópio Renishaw Raman equipado com *in Via* um diodo de laser de estado sólido operando a 5 minutos tempos de exposição detector;
- Difração de Raios-X (DRX) - Para identificação das fases cristalinas e da organização do material a longo alcance, as amostras foram analisadas utilizando um difratômetro de Raio-X DRX-6000, da SHIMADZU, 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 $2\theta = 10-90^\circ$. Os cálculos de largura a meia altura foram realizados utilizando o software *PeakFit V4*, a partir de

gaussianas sobre pico principal das amostras. O tamanho médio do cristalito (TC) foi calculado usando-se a equação de Scherrer (12):

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. (12)}$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, θ é o ângulo de Bragg e β a largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela equação (13)

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad \text{Eq. (13)}$$

em que B é a largura a meia altura do pico 100% da amostra e b a largura a meia altura do pico 100% do padrão, quartzo, no presente caso;

- Espectroscopia de UV-vis para avaliação das transições eletrônicas dos cátions, como também cálculo valor do gap, os espectros de absorção na região do UV-Visível para as amostras, foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm. O modelo de Wood e Tauc (1972) foi utilizado para interpretar o espectro UV-Visível, como descrito na literatura.

4.3 Testes fotocatalíticos

4.3.1 Corante

O corante Verde de Malaquita (MG) que foi testado como modelo de degradação, está na forma de oxalato P.A. sendo um sólido tóxico de massa molecular 927,03 g·mol⁻¹, fabricado pelo laboratório Neon.

4.3.2 Sistema Fotocatalítico

O sistema reacional é bastante simples. O reator foi confeccionado em madeira cujas dimensões são de aproximadamente 25 cm (altura) x 27 cm (largura)

x 90 cm (comprimento), onde foram instaladas 3 lâmpadas UVC (254 nm) Phillips de 30 W de potência cada, na parte superior do reator, com sistema de resfriamento por ventosas. A descoloração fotocatalítica do corante foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis.

Figura 8 - Reator fotocatalítico.



Fonte: Própria, (2019).

4.3.3 Condições experimentais

Tendo em vista os resultados preliminares do nosso grupo de pesquisa, os ensaios fotocatalíticos com o corante verde de malaquita serão realizados fixando os seguintes parâmetros:

- ❖ Concentração do corante= 5e 15 mg·L⁻¹;
- ❖ Volume da solução= 50 mL;
- ❖ Massa do catalisador= 0,1000g;
- ❖ Número de lâmpadas= 1 de 30 W;
- ❖ Tempo reacional= 0, 2, 4 e 6 horas monitorados pelo espectrofotômetro de UV-Vis.

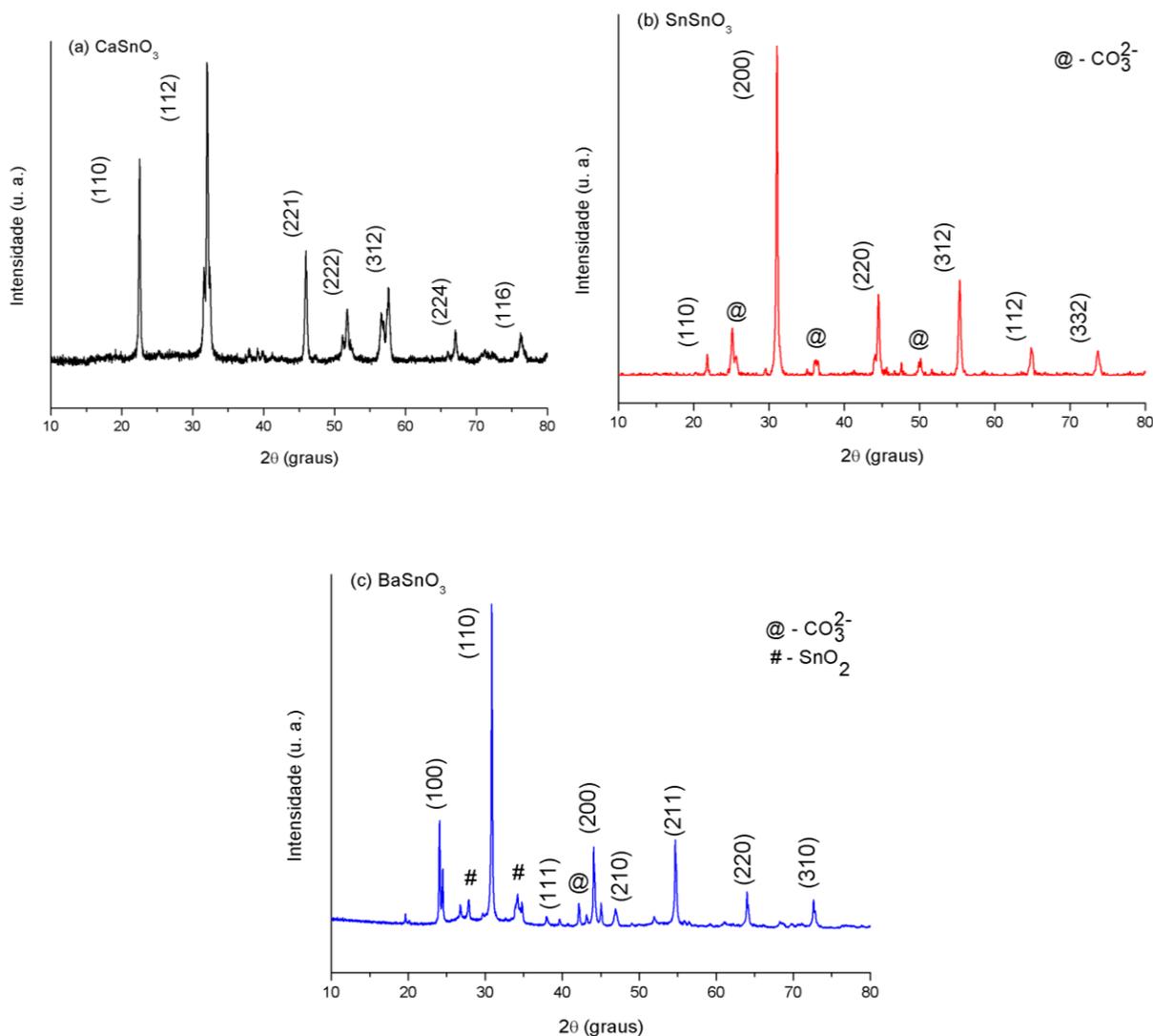
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das caracterizações serão apresentados em duas partes: Inicialmente referente a influência do cátion A (Ca, Sr, Ba) na estrutura das perovskitas de estannatos, e em seguida discutiremos a influência do cátion B (Sn, Zr) nas perovskitas de estannatos-zirconatos de bário, para cada uma delas

5.1 - Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX dos óxidos a base de CaSnO_3 , SrSnO_3 e BaSnO_3 calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h são apresentados no Gráfico 1. Os óxidos apresentam picos bem definidos. As fases foram confirmadas através da indexação dos picos utilizando as fichas cristalográfica ICDD: 77-1797 (CaSnO_3), 77-1798 (SrSnO_3) e 89-2488 (BaSnO_3). Esta análise permite avaliar o comportamento estrutural a longo alcance das amostras, dentro do seu limite de detecção. O CaSnO_3 e SrSnO_3 são ambos distorcidos da estrutura cúbica, apresentando uma estrutura ortorrômbica com simetria $Pbnm$ por uma distorção de inclinação octaédrica, que é impulsionada por uma incompatibilidade no ajuste do cátion alcalino terroso à cavidade cubo-octaédrica na rede octaédrica de compartilhamento de canto devido ao raio iônico menor de Sr^{2+} ou Ca^{2+} em relação ao Ba^{2+} . Por sua vez o BaSnO_3 de estrutura cúbica ideal (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) que consiste em uma estrutura octaédrica de SnO_6 com vértices compartilhados, com os íons de bário preenchendo as cavidades cubo-octaédricas da estrutura (ZHANG, 2007).

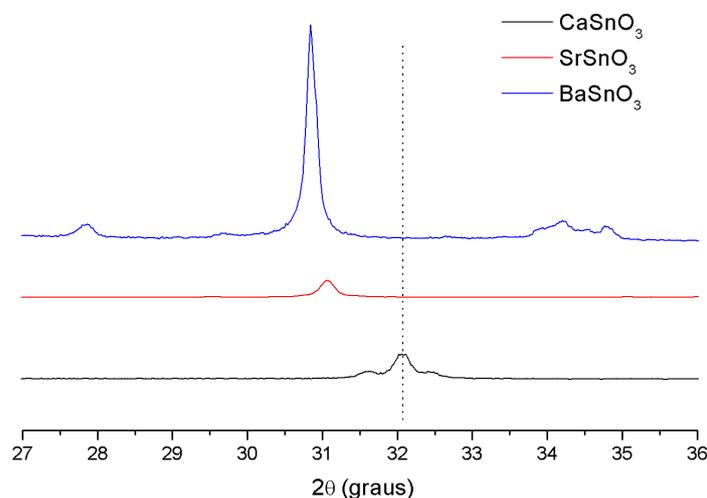
Gráfico 1 - Os padrões de DRX do sistema a base de (a) CaSnO_3 , (b) SrSnO_3 e (c) BaSnO_3 calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.



Fonte: Própria, (2019).

Para amostra SrSnO_3 foi observado a presença sutil de picos de baixa intensidade referente aos carbonatos de estrôncio, em torno $25,3^\circ$; $36,2^\circ$; $48,2^\circ$ e $50,0^\circ$, conforme o gráfico 1 e a ficha ICDD (01-077-198). Pequenos picos foram observados a $26,7^\circ$ e $34,2^\circ$ no padrão de BaSnO_3 , atribuídos ao SnO_2 , que estava presente como uma fase secundária (ICDD 078-1063). Adicionalmente podemos verificar que as amostras que possuem o cátion A de maior raio apresentam um deslocamento dos picos para menores valores de teta, como podemos melhor visualizar através do gráfico 2. Desta forma, pode-se dizer que o sistema BaSnO_3 é mais ordenado (TARRIDA, 2009).

Gráfico 2 - Ampliação dos padrões de DRX do sistema a base de ASnO_3 ($A = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} e Ba^{2+}) calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.



Fonte: Própria, (2019).

Para melhor avaliar a qualidade cristalina dos óxidos puros, realizou-se o cálculo de largura a meia altura (do inglês FWHM) e tamanho de cristalito (TC) a partir dos padrões de DRX, com base na equação de Scherrer descrita na metodologia do presente trabalho (eq. 12). Os valores obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de FWHM e Tamanho de cristalito calculados a partir dos padrões de DRX das amostras ASnO_3 .

| Amostras | r^2 | FWHM (radianos) | Tamanho de Cristalito (nm) |
|------------------|--------|-----------------|----------------------------|
| CaSnO_3 | 0,9978 | 0,26 | 36,64 |
| SrSnO_3 | 0,9967 | 0,22 | 46,49 |
| BaSnO_3 | 0,9979 | 0,15 | 110,48 |

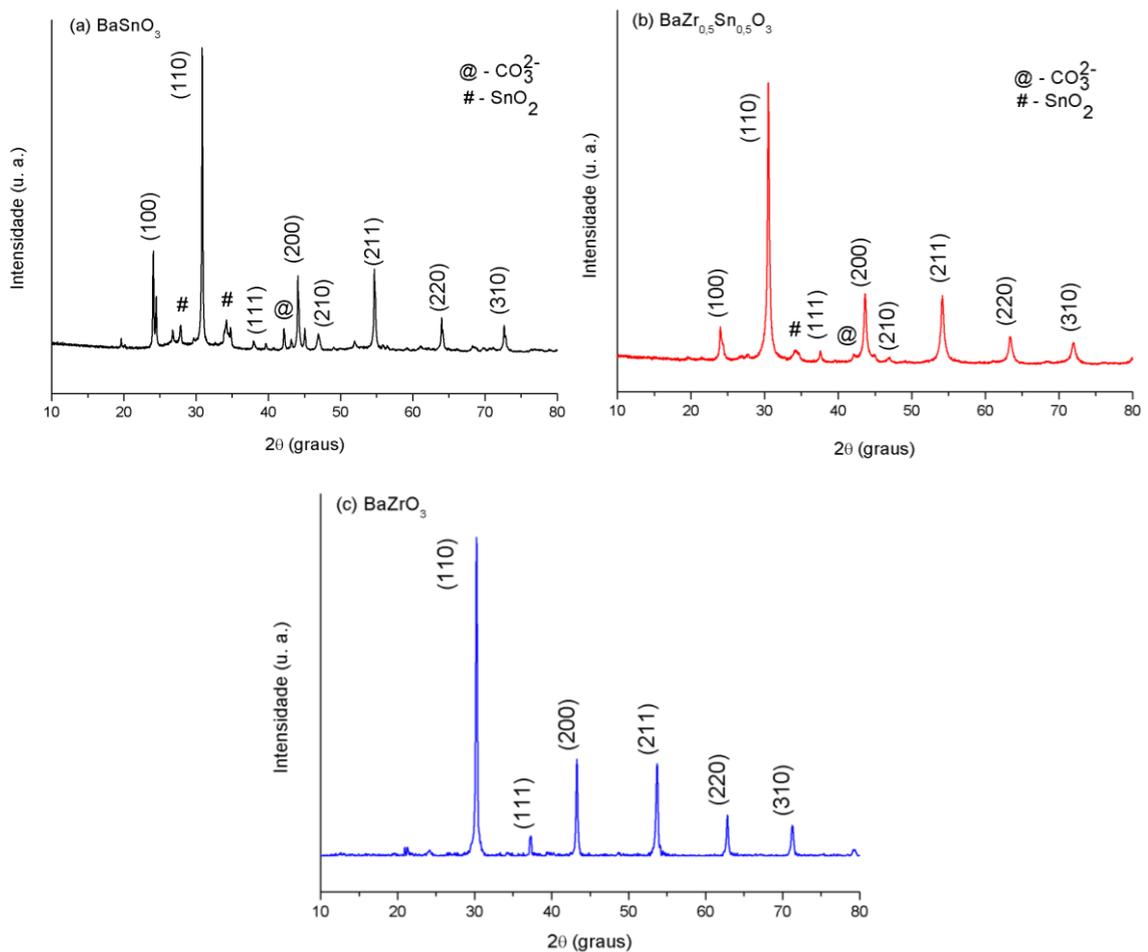
Fonte: Própria, (2019).

Pode-se observar através dos valores exibidos na Tabela 3 que o BaSnO_3 apresenta menor o valor FWHM, indicando uma melhor qualidade cristalina em relação aos demais óxidos. Por outro lado, foi possível observar que quanto menor os valores de FWHM maior o tamanho do cristalito, esse aumento indica melhor organização do sistema a longo alcance, o que pode indicar menor área superficial, embora seja necessário análise complementar. Esta a afirmação se baseia na forte

tendência do método de síntese adotado no presente trabalho em favorecer a obtenção partículas esféricas.

Os padrões de DRX dos óxidos a base de BaSnO_3 , $\text{BaZr}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{O}_3$, BaZrO_3 calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h são apresentados no Gráfico 3. Os óxidos apresentam picos bem definidos. As fases cúbicas foram confirmadas através da indexação dos picos utilizando as fichas cristalográfica ICDD: 36-0019 (BaZrO_3) e 89-2488 (BaSnO_3) para amostras puras e substituída. As amostras apresentam picos referente a carbonatos (ICDD 01-077-198), sendo que uma maior quantidade foi identificado para as amostras BaSnO_3 e $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$, também apresentaram picos referente a fase secundária de SnO_2 (ICDD 08-0287). O BaZrO_3 apresentou picos definidos, monofásico, sem a presença de fases secundárias

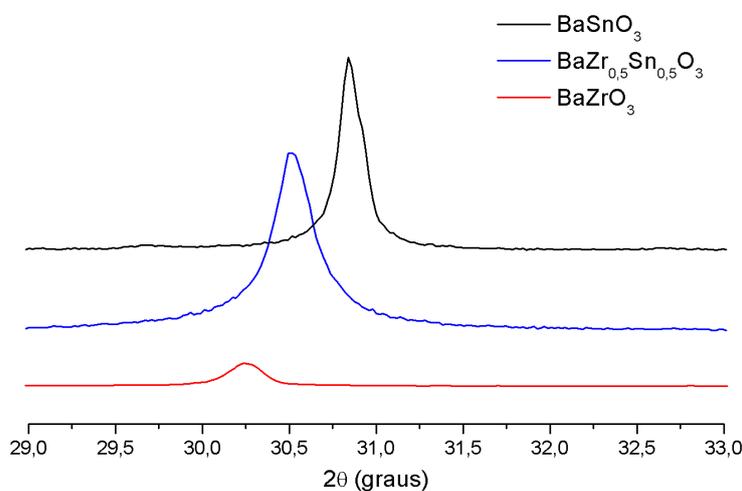
Gráfico 3 - Os padrões de DRX dos sistemas a base de (a) BaSnO_3 , (a) $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$ e (c) BaZrO_3 calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.



Fonte: Própria, (2019).

Adicionalmente é possível verificar que as amostras BaZrO_3 e $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$ apresentam um deslocamento dos picos para menores valores de teta, como podemos melhor visualizar através do Gráfico 4. Este fato pode estar relacionado com a expansão da rede cristalina do sistema cúbico devido a substituição do cátion Sn^{4+} por Zr^{4+} , ou seja, em função do aumento do tamanho do cátion B, conforme previsto pela literatura (TARRIDA et al., 2009).

Gráfico 4 - Ampliação dos padrões de DRX dos óxidos tratados a 700 °C por 2 horas.



Fonte: Própria, (2019).

Foi observado um deslocamento, devido ao tamanho dos raios iônicos de Sn e Zr em coordenação octaédrica, para os menores valores de teta a medida que o Zr^{4+} substitui Sn^{4+} , pode-se afirmar que os cátions Zr^{4+} estão ordenando o sistema a longo alcance.

Tabela 4 - Valores de FWHM e Tamanho de cristalito calculados a partir dos padrões de DRX das amostras substituídas.

| Amostras | r^2 | FWHM (radianos) | Tamanho de Cristalito (nm) |
|--|--------|--------------------|-------------------------------|
| BaSnO_3 | 0,9979 | 0,15 | 110,48 |
| $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$ | 0,9915 | 0,26 | 36,64 |
| BaZrO_3 | 0,9965 | 0,23 | 43,48 |

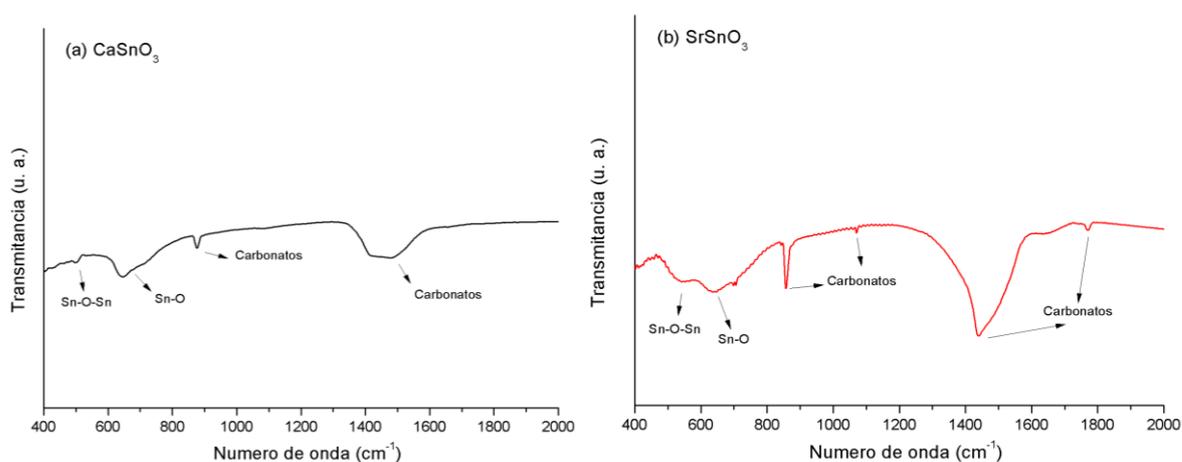
Fonte: Própria, (2019).

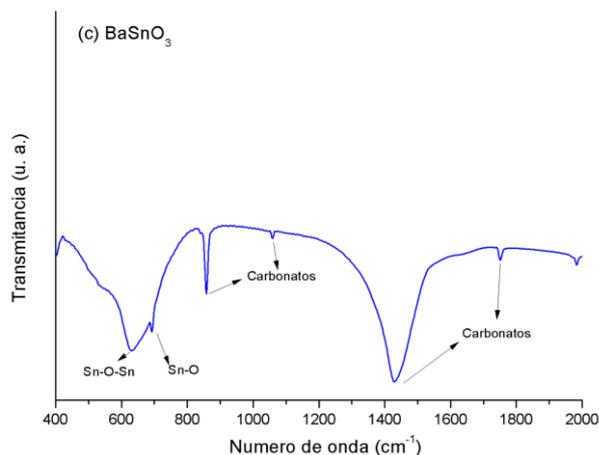
Assim como observado para as modificações no cátion A, o BaSnO_3 também apresentou menor FWHM quando comparado com as amostras referentes ao cátion B (Zr). Notou-se que a amostra substituída $\text{BaZr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_3$ possui maior FWHM e menor tamanho do cristalito isso pode ser explicado pela competitividade dos cátions Sn^{4+} e Zr^{4+} que afetam a estrutura.

5.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras ASnO_3 são apresentados no gráfico 5. Os óxidos apresentam bandas na região de 1770, 1440, 1060 e 860 cm^{-1} , relacionadas a presença de carbonatos (OLIVEIRA, 2013). De acordo com a literatura, bandas em torno de 650 a 420 cm^{-1} , são atribuídas a região dos poliedros (NAKAMOTO, 1986).

Gráfico 5 - Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) CaSnO_3 , (b) SrSnO_3 e (c) BaSnO_3



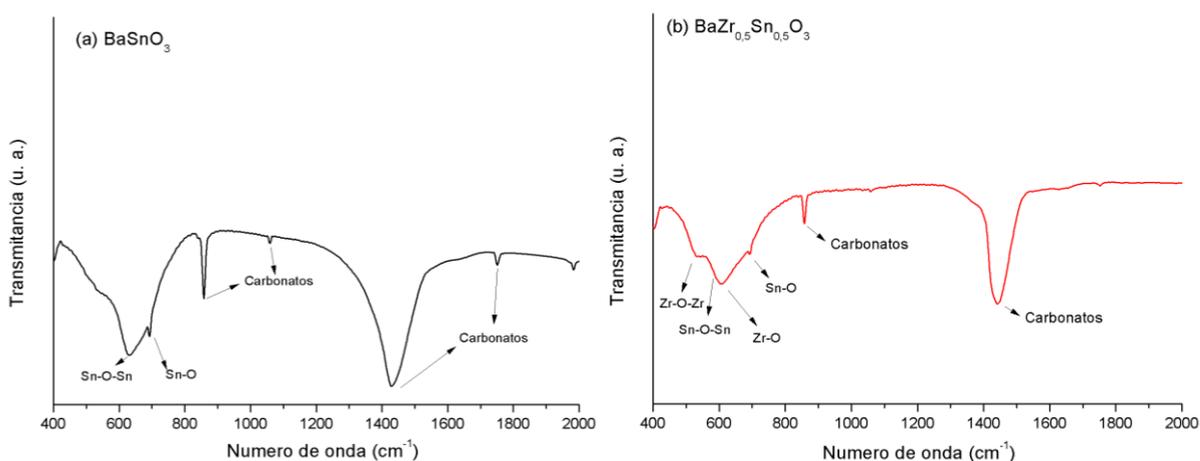


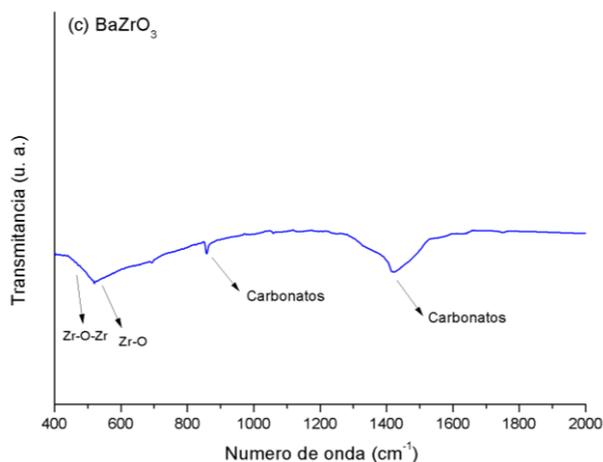
Fonte: Própria, (2019).

No presente estudo, foram observadas vibrações na região de 639 e 694 cm⁻¹, que são atribuídas aos estiramentos simétricos Sn–O e vibrações de estiramento assimétrico Sn–O–Sn, são observadas em torno 535 cm⁻¹ (ALVES et al., 2009).

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras BaZr_xSn_{1-x}O₃ são apresentadas no gráfico 6. Os óxidos apresentam bandas na região de 1417, 1057 e 855 cm⁻¹, relacionadas a presença de carbonatos (OLIVEIRA, 2013).

Gráfico 6 - Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) BaSnO₃, (b) BaZr_{0,5}Sn_{0,5}O₃, (c) BaZrO₃.





Fonte: Própria, (2019).

Vibrações de estiramento assimétrico Sn–O–Sn e Zr-O-Zr, são observadas em torno 593 e 530 cm^{-1} , conforme apresentado no Gráfico6. As vibrações relacionadas aos estiramentos (Sn–O e Zr–O) são reportadas na literatura e normalmente se apresentam nas regiões de 648-500 cm^{-1} . Quando Zr^{4+} substitui Sn^{4+} , as bandas atribuídas às vibrações de estiramento são deslocadas para regiões de frequências mais baixas que caracterizam uma mudança da simetria do octaedro (ver gráfico 8).

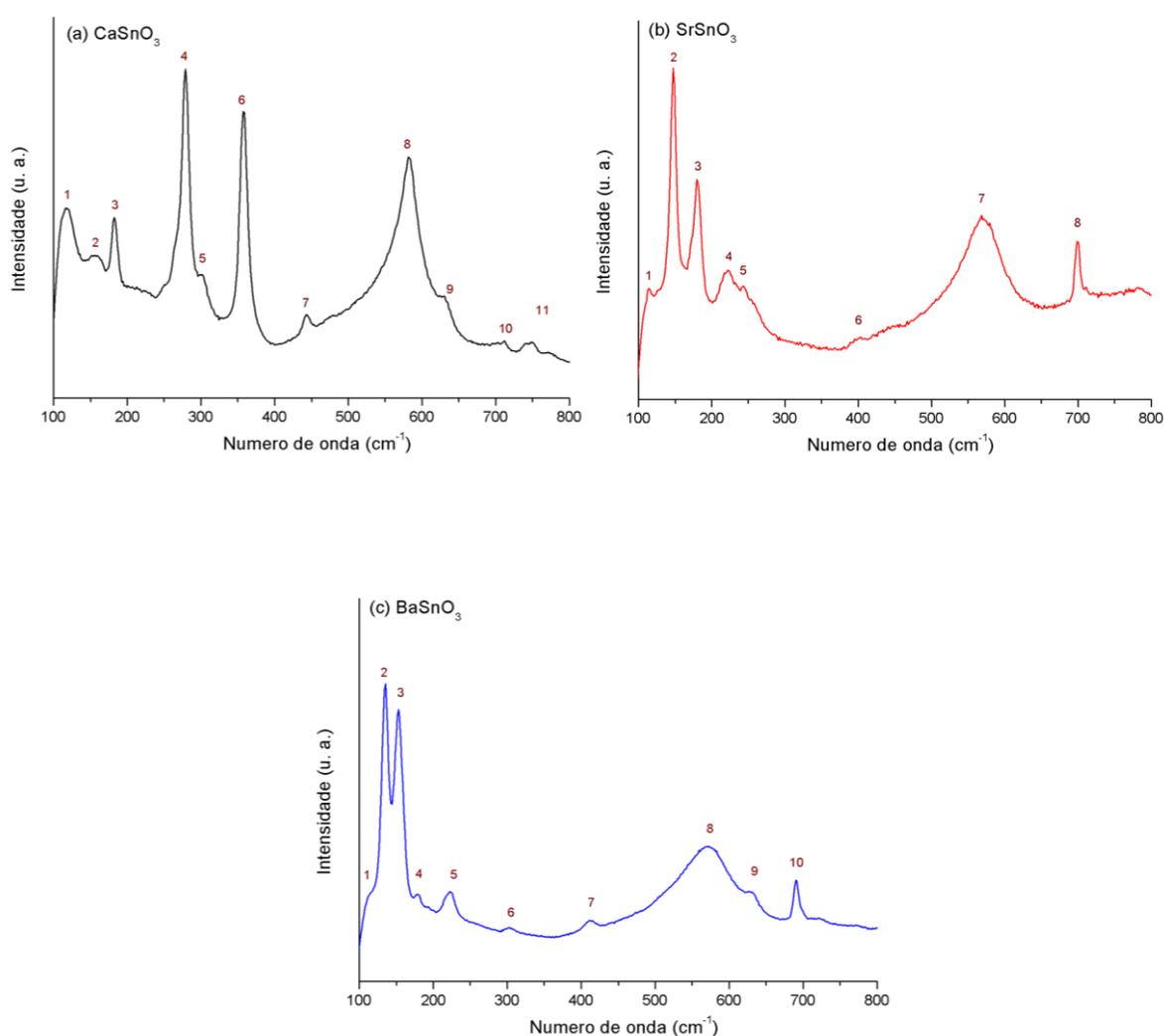
A espectroscopia Raman é uma sonda mais sensível, utilizada para detectar distorções e inclinações cooperativas dos poliedros da estrutura perovskita ortorrômbica, trata-se de uma técnica estrutural complementar à difração de raio-X que geralmente revela informações estruturais a longo alcance, seja, na região do dodecaedro dos materiais.

5.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras (CaSnO_3 , SrSnO_3 , BaSnO_3) são apresentadas no gráfico 7. As amostras CaSnO_3 e SrSnO_3 apresentaram modos ativos típico de perovskitas ortorrômbicas (TARRIDA et al., 2009, ZHANG et al., 2006). As perovskitas ortorrômbicas de grupo espacial $Pbnm$ apresentam 24 modos ativos no Raman, de acordo com a representação irredutível, Γ Raman = $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$, porém nem todos os modos são normalmente observados, devido a sobreposição de alguns modos previstos ou baixa polarizabilidade das

ligações químicas, como previamente sugerido (TARRIDA 2009 e NAKAMOTO, 1986). Para o BaSnO_3 cúbico, não são esperados modos de espalhamento Raman de primeira ordem devido à sua estrutura perfeita de perovskita $Pm3m$. É provável que as características Raman do BaSnO_3 observadas se originam de defeitos presentes nos materiais, que podem diminuir localmente a simetria interna da fase perovskita, levando a modos Raman inesperados.

Gráfico 7 - Espectros Raman dos óxidos: (a) CaSnO_3 ; (b) SrSnO_3 e (c) BaSnO_3 .



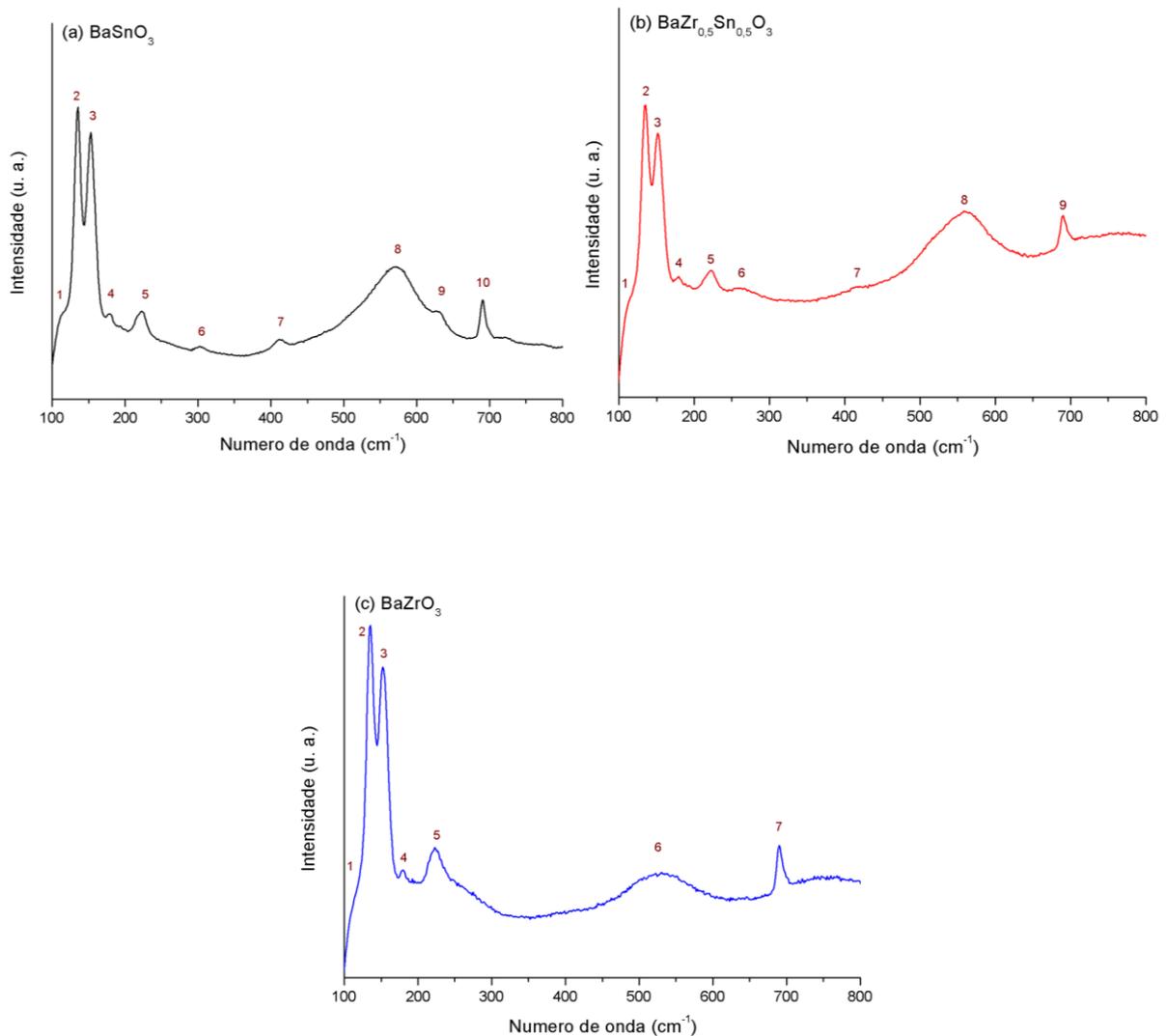
Fonte: Própria, (2019).

Pode-se observar uma mudança do perfil espectral na região entre 147 a 180 cm^{-1} , relacionada com os modos vibracionais de rede (Sítio dodecaedro, cátion A da

estrutura ABO_3), também conhecida como região do modificador de rede (TARRIDA, 2009). Para o $SrSnO_3$, a banda em 558 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de alongamento simétrico Sn-O. As bandas de 401 e 447 cm^{-1} são atribuídas aos modos Sn-O torcional (vibração interna de octaedro de oxigênio), e as bandas da região de 113 a 257 cm^{-1} podem ser a princípio atribuídas aos modos associados às rotações do oxigênio octaedro. A banda de 710 cm^{-1} pode ter origem no espalhamento Raman de segunda ordem ou ser induzida por defeitos ou desordem no $SrSnO_3$. No caso do $CaSnO_3$, as bandas entre 118 e 300 cm^{-1} estão associadas a rotações octaédricas de oxigênio. As bandas em 356 e 445 cm^{-1} estão relacionadas aos modos torcionais Sn-O e a banda 582 cm^{-1} resulta do modo de alongamento Sn-O.

Os espectros Raman das amostras puras e substituída ($BaSnO_3$, $BaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$, $BaZrO_3$) são apresentadas no gráfico 8. A substituição de Sn^{4+} ($r_{Sn^{4+}}=0,690\text{ \AA}$, em número de coordenação 6) por Zr^{4+} ($r_{Zr^{4+}}=0,720\text{ \AA}$, em número de coordenação 6) promove mudanças sutis em relação ao perfil dos espectros Raman, sobretudo em relação a amostra $BaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$, quando comparada as amostras puras. Todas as amostras apresentaram modos em relação a região do formador de rede (sítio octaedro, cátion B da estrutura ABO_3) na região de $147-180\text{ cm}^{-1}$, modo de ligação, B-O (223 cm^{-1}), modo torsional, B-O₃ ($407-412\text{ cm}^{-1}$) e modo estiramento, B-O ($558-560\text{ cm}^{-1}$). Além, da presença de bandas entre $698-750\text{ cm}^{-1}$ que de acordo com a literatura, estão relacionadas com vibrações de segunda ordem, que são resultado de sobreposições de vários modos ativos (TARRIDA 2009; e NAKAMOTO, 1986).

Gráfico 8 - Espectros Raman dos óxidos: (a) BaSnO_3 , (b) $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$, (c) BaZrO_3 .



Fonte: Própria, (2019).

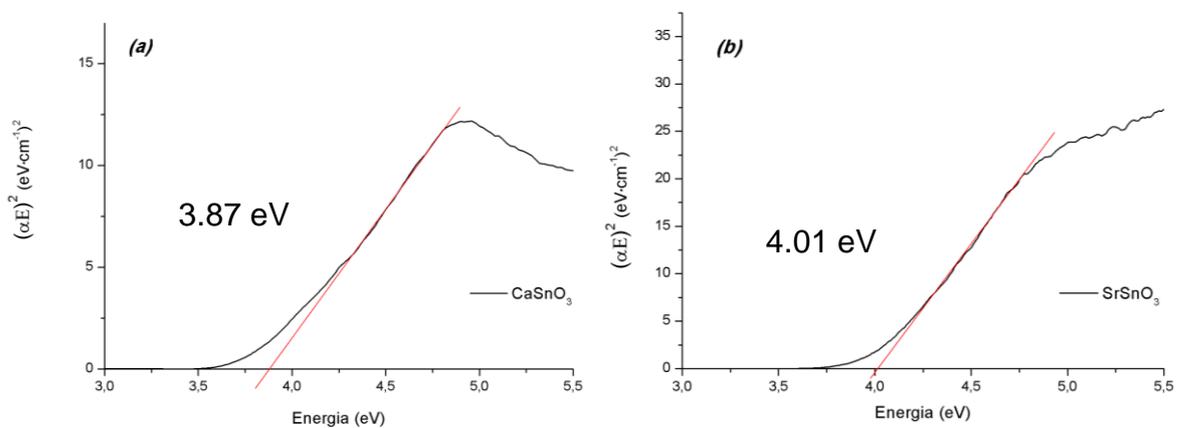
Um maior número de bandas são observadas na perovskita BaSnO_3 (10 na perovskita Sn, contra 8 e 7 nas perovskitas Zr). Essa diferença parece, portanto, estar ligada ao sítio B da estrutura. A substituição provoca distúrbios no sítio octaedro da estrutura como previsto pelo DRX. Assim, podemos esperar que o grau de desordem nos sítios B seja mais alto na Zr-perovskita do que nas Sn-perovskitas (ZHENG, 2003). Essa maior desordem tende a favorecer o processo fotocatalítico.

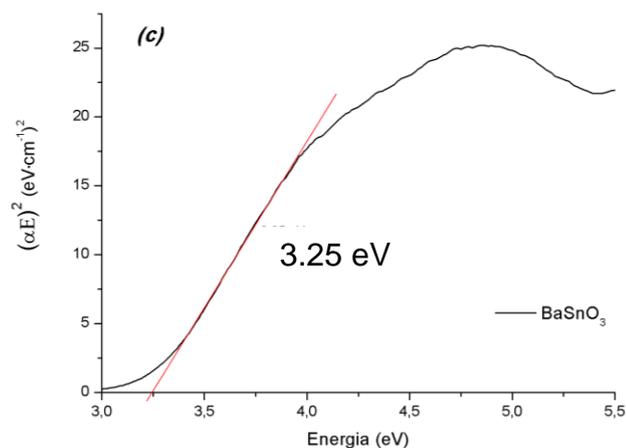
5.4 Espectroscopia na região do Uv-Visível

A espectroscopia na região do Uv-Vis, tem se mostrado boa aliada para o estudo da estrutura eletrônica das matérias, uma vez que, a mesma permite calcular a energia do *band gap* dos materiais, visando uma melhor adequação da energia a ser utilizada nos testes fotocatalíticos com corante verde de malaquita.

A partir das curvas de absorbância, representada na Gráfico 9, foi calculada a energia do “gap”, empregando-se o método de Tauc (WOOD e TAUC, 1972). Esse modelo divide o espectro em três regiões: A: região dos altos valores de energia do fóton (E); B: região dos valores médios de E; e C: Região dos baixos valores de E. Normalmente, apenas é utilizado o valor do “Gap” Óptico, a partir de dados da Região A.

Gráfico 9 - Espectro de absorção na região de Uv-vis das amostras tratadas a 700 ° C por 2 horas, (a) CaSnO_3 , (b) SrSnO_3 e (c) BaSnO_3





Fonte: Própria, (2019).

Os valores do “*gap*” para as amostras de ASnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba) são apresentados no gráfico 9a, 9b, 9c e tabela 5. Os dados são ligeiramente diferentes daqueles relatados na literatura, exceto pelo CaSnO_3 . Isso pode ser causado pelo método de preparação e pelo grão cristalino.

Tabela 5 – Comparação dos valores de *band gap* dos materiais sintetizados por diferentes métodos.

| Método | Perovskita | Valor do <i>gap</i> (eV) | Referencia |
|-------------------------|------------------|--------------------------|-----------------------|
| Reação em estado sólido | CaSnO_3 | 4,44 | (ZHANG, 2007) |
| | SrSnO_3 | 4,06 | |
| | BaSnO_3 | 3,26 | |
| Hidrotermal | CaSnO_3 | 4,21 | (LI, 2019) |
| | SrSnO_3 | 4,05 | |
| | BaSnO_3 | 3,10 | |
| Precusores poliméricos | CaSnO_3 | 3,87 | (Este trabalho, 2019) |
| | SrSnO_3 | 4,01 | |
| | BaSnO_3 | 3,25 | |

Fonte: própria, (2019).

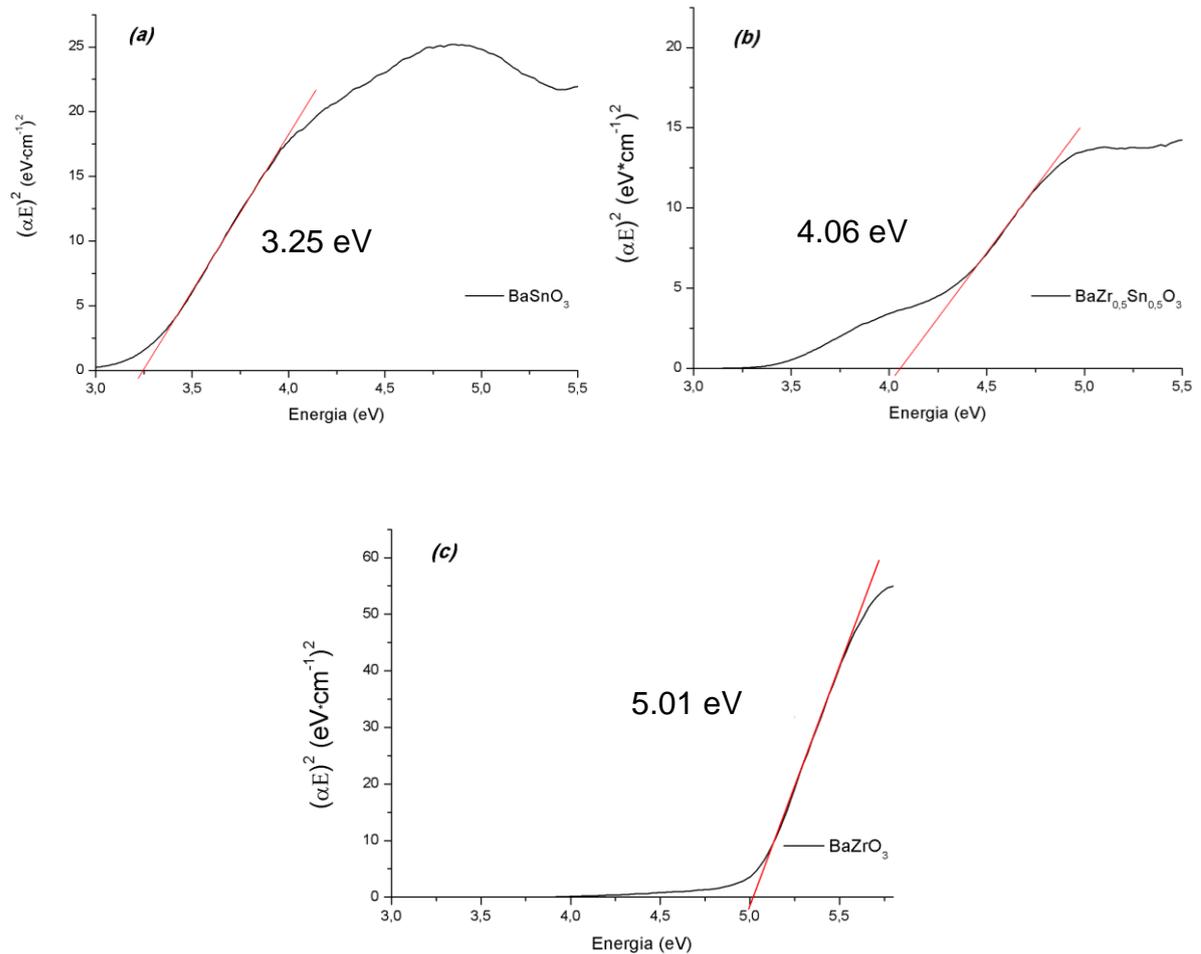
De acordo com os cálculos eletrônicos da estrutura da banda de ASnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba) reportados na literatura indicam que CaSnO_3 tem um gap de banda direto, enquanto SrSnO_3 e BaSnO_3 são semicondutores com intervalo indireto de

banda. Segundo, ZHANG (2007), a mudança de um semicondutor indireto para um gap direto se origina dos movimentos da banda que acompanham a dobragem da banda no CaSnO_3 . Os resultados mostram que, para o ASnO_3 (A= Ca, Sr e Ba), o topo do BV é completamente dominado pelos estados de O 2 p , enquanto o fundo do BC consiste principalmente nos orbitais Sn 5 s com menor contribuição do Sn Orbitais de 5 p . A transição da transferência de carga após a excitação de fótons envolve os orbitais O 2 p e os orbitais Sn 5 s e, portanto, é permitida ($\Delta l = \pm 1$).

Notou-se que as bandas de condução e valência de diferentes estannatos exibem dispersões diferentes, a ordem das larguras das bandas de condução é $\text{BaSnO}_3 > \text{SrSnO}_3 > \text{CaSnO}_3$. É sabido que a alta mobilidade transportadora é uma propriedade criticamente importante para aplicação como fotocatalisador. As diferenças na dispersão e largura da banda afetariam diretamente suas atividades fotocatalíticas (ZHANG, 2007).

As curvas dos espectros UV-Vis relativas as modificações no cátion B apresentam comportamento de estruturas cristalinas, conforme apresentadas no Gráfico 10 a, b e c. Pode-se observar o aumento dos valores de energia de “*band gap*” dos materiais substituídos, devido a substituição do cátion Sn^{4+} (menor) por Zr^{4+} (maior) no sítio octaedro na estrutura perovskita ortorrômbica, confirmando o que foi observado nos espectros Raman destes materiais onde a composição $\text{BaZr}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_3$, apresenta maior grau de assimetria, devido a presença de maior número de modos ativos no espectro Raman (TARRIDA, 2009). Acredita-se que a competição simultânea entre os diferentes cátions B nos sítios octaedros, promove diferentes níveis de polarizabilidade eletrônica na estrutura perovskita ortorrômbica (ZHANG, 2006) o que pode ser evidenciado pelos diferentes perfis nos espectros Raman.

Gráfico 10- Espectro de absorção na região de Uv-vis das amostras tratadas a 700 ° C por 2 horas (a) BaSnO₃, (a) BaZr_{0,5}Sn_{0,5}O₃ e (c) BaZrO₃.



Fonte: Própria, (2019).

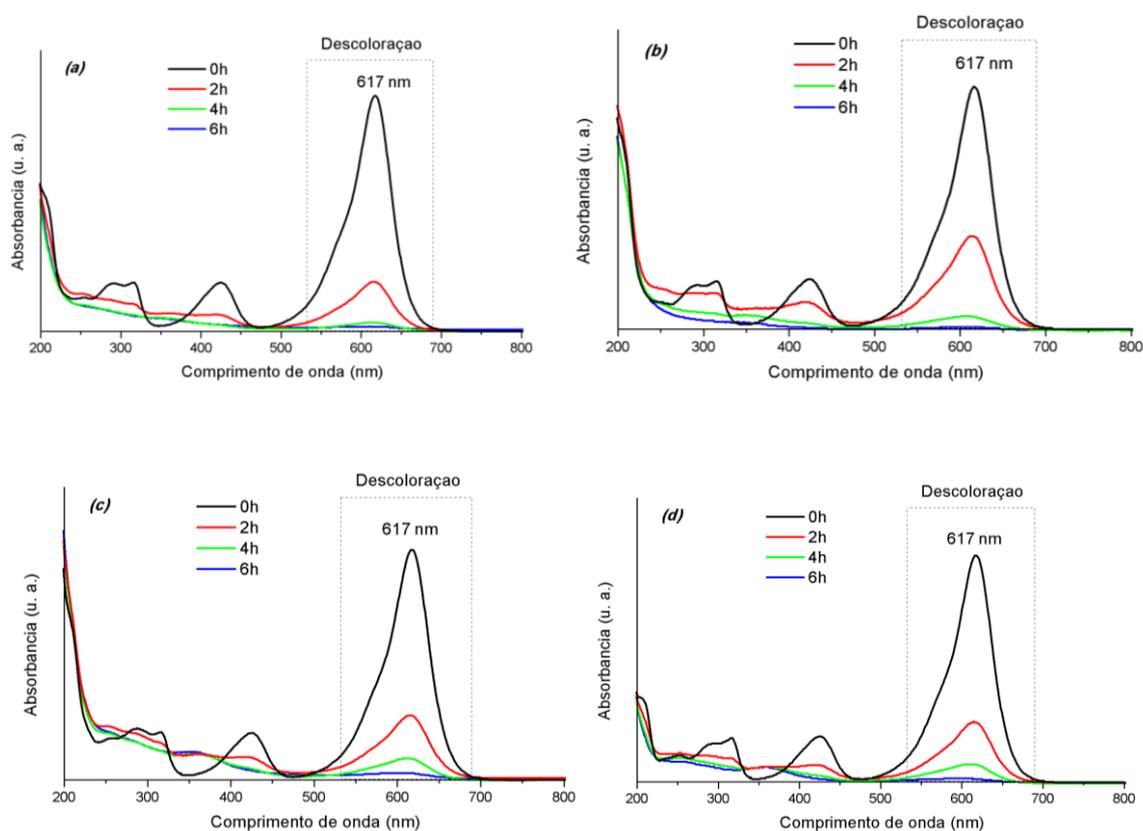
A introdução do Zr⁴⁺ causa expansão da célula unitária relacionado com a sua concentração, evidenciado pelo espectro Raman (Gráfico 8). A literatura reporta que esses diferentes graus de simetria/assimetria podem favorecer a migração de elétrons na estrutura de banda desses materiais, potencializando a eficácia de propriedades como a fotocatalise. É sabido que a atividade do fotocatalisador depende de vários fatores, por exemplo, *band gap*, cristalinidade, defeitos de rede, área de superfície, composição, ingrediente ou adsorventes de superfície (LI, 2019).

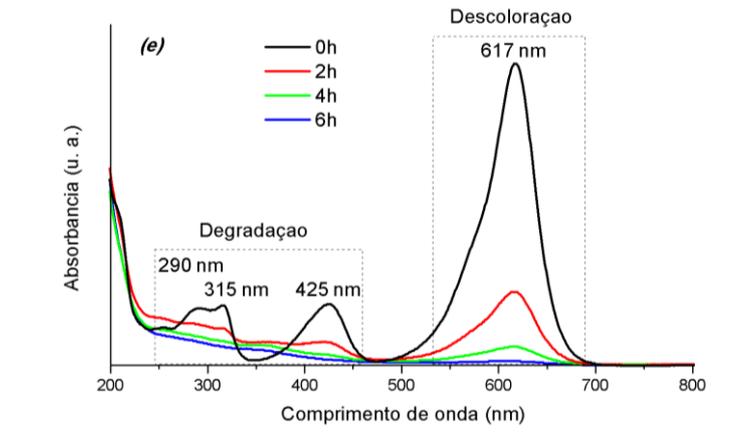
A espectrofotometria UV-Vis, uma importante aliada no estudo da fotocatalise heterogênea por ser uma técnica quantitativa é possível analisar a região dos cromóforos e a degradação de moléculas através da diminuição das bandas de absorção características.

5.5 Testes fotocatalíticos

As aplicações do sistema fotocatalítico para remoção do MG representadas pelos espectros de absorção Uv-vis (gráficos 11 e 12), tendo absorbância máxima na região dos cromóforos em 617 nm. Também são observadas bandas em 290, 315 e 425 nm (gráfico 11e) referentes aos anéis aromáticos, onde observa-se se ocorre degradação do corante. Foi observada uma diminuição acentuada da absorbância das bandas com a variação do tempo reacional que pode ser atribuído a descoloração e degradação do corante, assim gerando subprodutos que podem ser mais ou menos tóxicos, porém é necessária uma análise complementar para elucidar estes subprodutos e propor um mecanismo reacional, além de realizar teste de toxicidade.

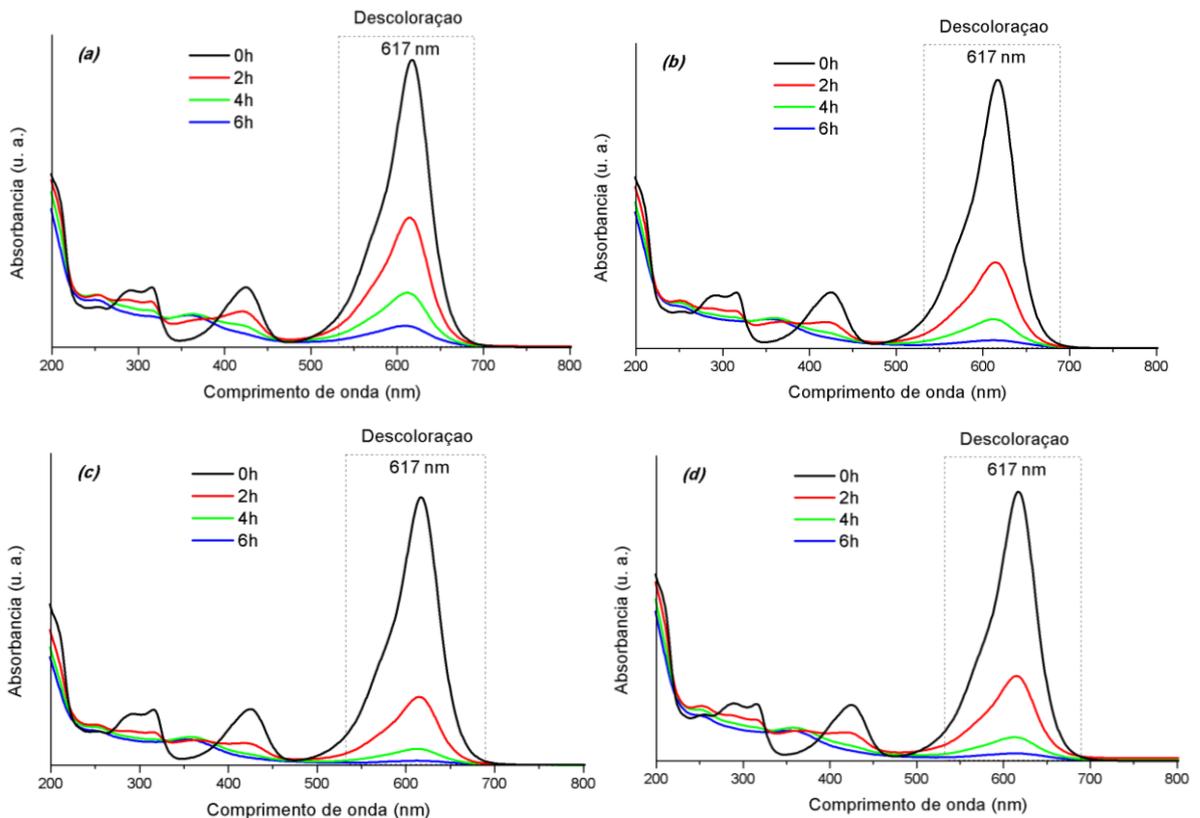
Gráfico 11 – Espectros de absorção do corante MG (5 ppm) antes e após fotocatalise usando como fotocatalisador: (a) CaSnO_3 (b) SrSnO_3 (c) BaSnO_3 (d) $\text{BaZr}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_3$ e (e) BaZrO_3 .

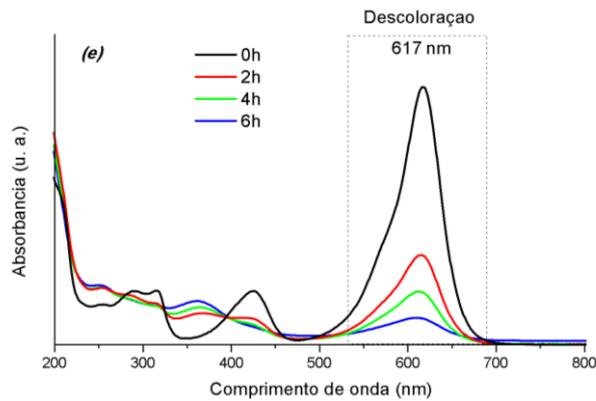




Fonte: própria, (2019).

Gráfico 12 – Espectros de absorção do corante MG (15 ppm) antes e após fotocatalise usando como fotocatalisador : (a) CaSnO_3 (b) SrSnO_3 (c) BaSnO_3 (d) $\text{BaZr}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_3$ e (e) BaZrO_3 .

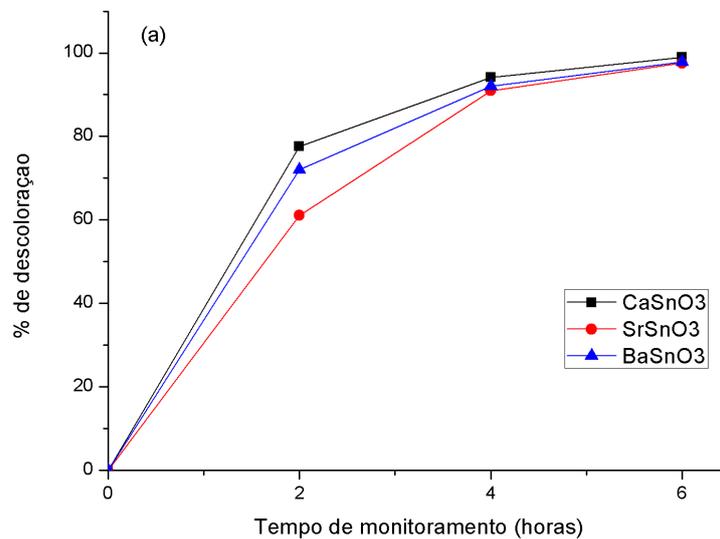


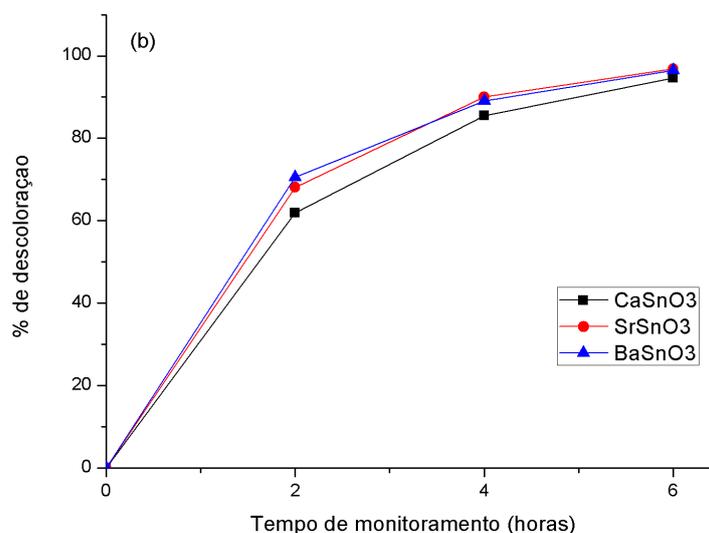


Fonte: própria, (2019).

A partir do valor obtido na região dos cromóforos (617 nm), calculou-se a porcentagem de descoloração, como mostra os gráficos 13 a e b. Com isso, avaliou-se a eficiência dos semicondutores no sistema $ASnO_3$.

Gráfico 13 - Porcentagem da descoloração do MG nas amostras $ASnO_3$ (a) 5 ppm e (b) 15 ppm.

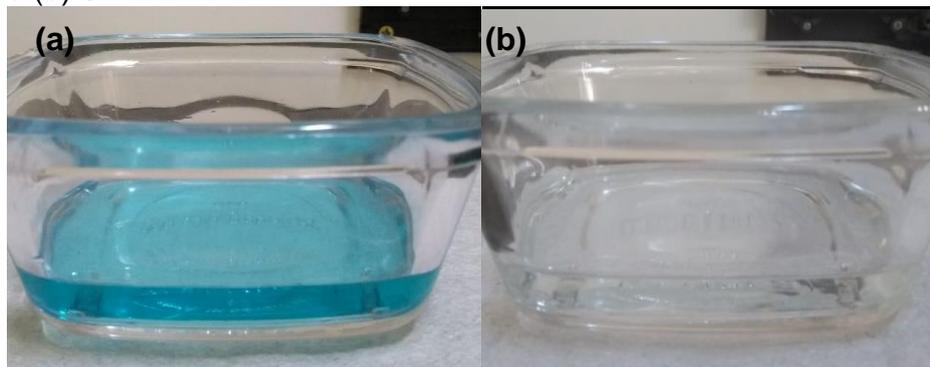




Fonte: própria, (2019).

Notou-se para todas as amostras substituindo o cátion A (CaSnO₃, SrSnO₃ e BaSnO₃) ótimos resultados na descoloração do corante, na concentração de 5 ppm, após 2h de exposição o sistema contendo o CaSnO₃, que apresentou maior valor de % de descoloração, com 77,56%. Com 4h todos os óxidos tiveram desempenho compatíveis, obtendo valores em torno de 92%. Esse desempenho, pode estar relacionado a obtenção do material sem fases secundárias em acordo com o DRX, pode apresentar uma maior área superficial, além disso foi observado no espalhamento Raman que é a mais distorcida, sabemos que esse aspecto tem efeito favorável na fotodegradação, tingiu 99% no tempo máximo de 6 horas. O SrSnO₃ e BaSnO₃ também apresentaram excelentes resultados 97,54% e 97,8% em 6h. Na concentração de 15 ppm o CaSnO₃ não repetiu o desempenho, sendo o menos eficiente (61% em 2h), isso pode ter ocorrido por apresentar baixa mobilidade transportadora e *gap* direto ou ter ocorrido recombinação. Na solução mais concentrada o SrSnO₃ e BaSnO₃ apresentaram excelentes resultados e semelhantes depois de 2h 68,11 e 70,51%. Ao fim de tempo de exposição de 6h os catalisadores praticamente mantiveram sua eficácia mesmo com a concentração multiplicada por três 94,68%, 96,87%, 96,43% (Ca, Sr, Ba respectivamente). Podemos visualizar a descoloração do corante MG na figura 9.

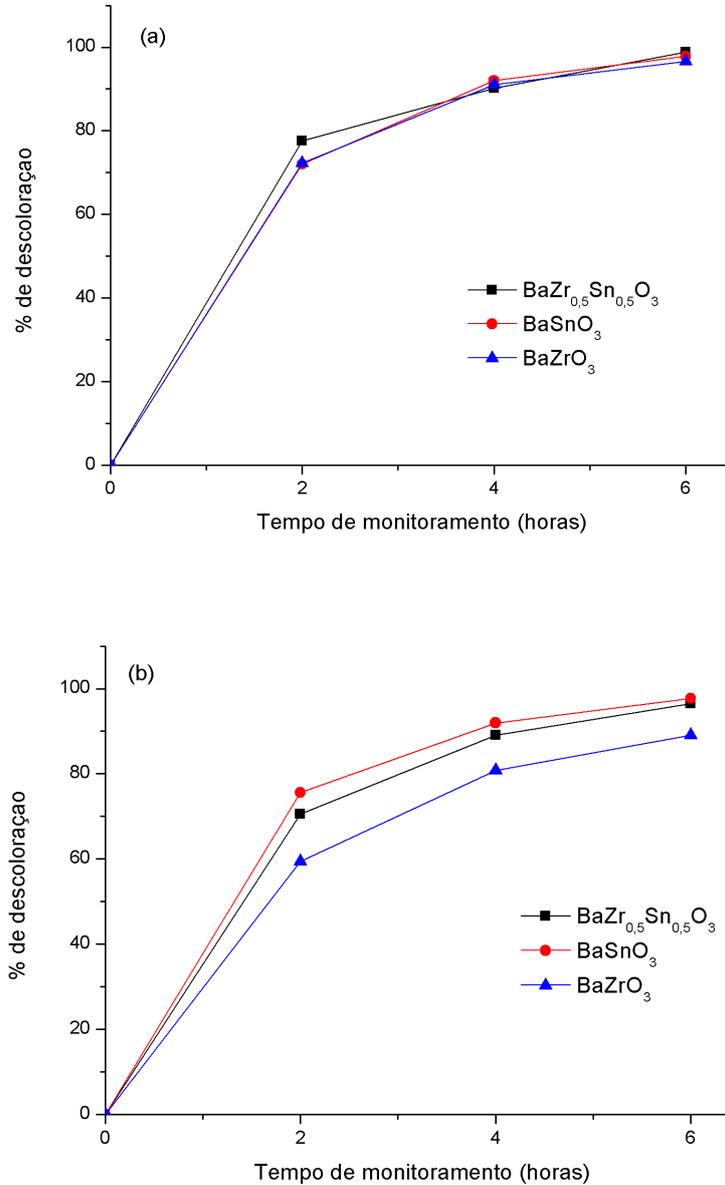
Figura 9- Descoloração do MG 15 ppm/ BaSnO₃ com o tempo reacional de (a) 0h e (b) 6h.



Fonte: própria, (2019).

Os testes fotocatalíticos dos BaSnO₃, BaSn_{0,50}Zr_{0,50}O₃ e BaZrO₃ apresentaram excelentes performance na decoloração do corante com 97,8 %, 98,8%, 96,6% (5 ppm) e 96,4%, 97,71%, 89,03 (15 ppm), respectivamente, com tempo reacional de 6 horas, como mostra os Gráficos 14 a e b. Notou-se que no tempo reacional de 2 horas a amostra substituída apresentou um melhor desempenho, 77,55 % de decoloração, quando comparado com as amostras puras, 72 e 72,28%, na concentração 5 ppm. Na solução 15 ppm teve eficácia de 75,62% após 2h. A performance do BaSn_{0,50}Zr_{0,50}O₃, pode ser um indicativo que ao realizar alguns ajustes (massa do catalisador, pH), a amostra substituída poderá obter melhores resultados com menor tempo reacional. Este resultado pode ser atribuído a um aumento do grau de distorção devido a substituição do Sn⁴⁺ pelo Zr⁴⁺. Também pode estar relacionado com o tamanho do cristalito, como é menor que os demais, pode apresentar maior área superficial que como já foi dito, estes fatores podem favorecer o processo fotocatalítico.

Gráfico 14 - Porcentagem da descoloração do MG nas amostras $\text{BaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ (a) 5 ppm e (b) 15 ppm.



Fonte: própria, (2019).

De forma geral observou-se que os substituintes tanto do cátion A, quanto o cátion B, que provocaram maior desordem estrutural a longo alcance ou expandiam a célula unitária, afetaram positivamente as propriedades fotocatalíticas dos óxidos estudados. Vale salientar que o sistema $\text{BaZr}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_3$ apresentaram melhor

desempenho na degradação do corante verde de malaquita na região de descoloração (617 nm).

6 CONCLUSÕES

As perovskitas a base de ASnO_3 e $\text{BaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ foram obtidas com êxito pelo método dos precursores poliméricos, confirmado através dos padrões de DRX. Foi observado um deslocamento para valores de menores teta para as amostras com maior raio iônico no sítio A (Ba) e para as amostras contendo maior quantidade de Zr^{4+} no sítio B da estrutura.

Observou-se que menores valores de FWHM indicam aumento da qualidade cristalina dos óxidos, no entanto, este promove o aumento no tamanho do cristalito, o que pode influenciar uma menor área superficial para estes materiais. O BaSnO_3 apresentou menor valor de FWHM dentre as amostras estudadas, mais organizado a longo alcance.

Os espectros Raman destes materiais apresentaram maior grau de simetria na região formador de rede (sítio octaedro) em função da ocupação simultânea dos cátions Zr^{4+} e Sn^{4+} no sistema cristalino da perovskita modificada e menor grau de simetria na região do modificador de rede (sítio dodecaedro), devido ao tamanho dos cátions Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} .

Os espectros de Infravermelho apresentam bandas na região de 1770, 1440, 1060 e 860 cm^{-1} , relacionadas a presença de carbonatos, bandas em torno de 650 a 534 cm^{-1} , relacionadas a região dos poliedros, seja, estiramento simétricos e assimétricos.

Os espectros de absorção de UV-Vis apresentam valores de *band gap* variando de 3.25 a 5.01 eV, devido ao aumento do raio iônico (cátion A) e da quantidade de Zr^{4+} (cátion B), o que provocou diferentes graus de distorção na estrutura perovskita, modificando as estruturas de banda dos materiais, conforme observados nos espectros Raman destes materiais. O presente estudo foi de extrema relevância para os testes fotocatalíticos a serem realizados nas etapas seguintes.

Os testes fotocatalíticos das amostras modificando o cátion A apresentaram ótimos resultados. O CaSnO_3 exibiu melhor desempenho para a solução menos concentrada (77,55% em 2h e 99% após 6h), enquanto o BaSnO_3 obteve melhor eficácia na solução mais concentrada (70,51% em 2h e 96,43% após 6h).

As amostras modificando o cátion B, também exibiram excelentes resultados. O $\text{BaZr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_3$ apresentou melhor resultado em ambas as

concentrações 77,55% (5 ppm), 75,62% (15 ppm) em 2h e 98,8% (5 ppm), 97,71% (15 ppm) em 6h. Sendo, portanto, o óxido que apresentou a melhor performance.

Todas as amostras (ASnO_3 e $\text{BaZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$) apresentaram excelentes performance na descoloração do corante verde de malaquita, mesmo triplicando a concentração do corante eles praticamente mantiveram a performance. Assim, o estudo desses materiais apresentam como alternativas promissoras para o tratamento de efluentes têxteis. Tendo em vista a escassez de água, especialmente em nossa região, surgindo a necessidade de recuperação e diminuição da contaminação dos corpos hídricos.

REFERÊNCIAS

- AL-EKABI, H.; SERPONE, N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 20, p. 5726–5731, 1988.
- ALVES, M.C F.; SOUZA, S.C.; LIMA, H, H. S.; NASCIMENTO, M. R.; SILVA, M. R.S.; ESPINOSA, JW. M.; LIMA, S.J. G., LONGO, E.; PIZANI, P. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Synthesis of CaSnO₃-SrSnO₃ thin films by Chemical Solution Deposition. **J. Alloys Compd**, v. 476, p. 507-512, 2009.
- AMARAL, R. N. P. Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores Nanoestruturados de TTNT e Ag₃PO₄ Ativos no Espectro. Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2016.
- ANDRÉ, R. S. Zirconato de cálcio: um estudo para aplicação como sensor de umidade relativa. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal De São Carlos, São Carlos, 2013
- ARUNPRASATHB, T. Biodegradation of triphenylmethane dye malachite green by a newly isolated fungus strain. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology** 17, 672–679, 2019.
- AZIMI, E. B.; Alireza Badiei, Jahan B. Ghasemi. Efficient removal of malachite green from wastewater by using boron-doped mesoporous carbon nitride, **Applied Surface Science**, Volume 469, Pages 236-245, 2019.
- BRANT, W. Imagem gerada pelo software VESTA (Visualização para Análise Eletrônica e Estrutural), 2014. Disponível em <https://www.iycr2014.org/learn/crystallography365/articles/20140122>. Acesso em 8 de dezembro de 2018.
- CATANHO, M.; MALPASS, G.,R., P.; MOTHEO, A., J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Quím. Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.
- CERVANTES, T.N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre ti/tio₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Quím. Nova**, Vol. 32, No. 9, 2423-2428, 2009.
- CHOWDHURY, S.; Rahul Mishra, Papita Saha, Praveen Kushwaha. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, **Desalination**, Volume 265, Issues 1–3, Pages 159-168, 2011.
- CLARK, M., Handbook of textile and industrial dyeing. Vol. 2: Applications of dyes. **Philadelphia: Woodhead Publishing Limited**, 328, 2011.

CORREA, C. A. R.; AQUINO, S. F.; CALDAS, P. C. P.; SILVA, S. Q. Uso de extrato de levedura como fonte de carbono e de mediadores redox, para a degradação anaeróbia de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 559 – 568, 2009.

COSTA, L. L. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. 2009. 100 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

CRINE, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dal removal: **A review. Bioresouerg Technology**, 2006, 97 (9): P1061-1085.

CRUZ, L.S. et al. Síntese por coprecipitação de nanopartículas de hidroxiapatita e óxido cúprico para aplicação no agronegócio. Simpósio Nacional de Instrumentação Agronegócio-SIAGRO, 2014.

CUIPING, B. Efficient decolorization of Malachite Green in the Fenton reaction catalyzed by [Fe(III)-salen]Cl complex. **Elsevier, Chemical Engineering Journal** 215–216 (2013) 227–234.

DANKS, A. E.; HALLB S. R.; SCHNEPP Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, p. 91-112, 2016.

DAS, S. Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Study for Ultrafast Adsorption of Azo Dye by an Efficient Sorbent: Ternary Mg/(Al + Fe) Layered Double Hydroxides. **ACS Omega**, v.3, p. 2532-2545, 2018.

DJOUADIA, L. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi₂S₃/TiO₂–Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation. **Applied Clay Science** 166, 27–37, 2018.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.,L. G.; GONÇALVES, O. J.; PINTO, L., A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Quim. Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

DUDEK, M.; DROŽDŽ-CIEŚLA, E. Some observations on synthesis and electrolytic properties of nonstoichiometric calcium zirconate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1, p. 846-854, 2009. ISSN 0925-8388.

FRUTH, V. Perovskite type nanopowders and thin films obtained by chemical methods. **Processing and Application of Ceramics** 4 [3], 167–182, 2010.

GOUVEIA, P. S.; ESCOTE, M. T.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; CARRENO, N. L. V.; FONSECA, F. C.; JARDIM, R. F. **Química Nova**, 28, p. 842-846, 2005.

GUALBERTO, J. Síntese e caracterização de ZnO pelo método de Pechini para aplicação em fotocatalise. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

GUARATINI, C. I. C.; ZANONI, B. V. M. Corantes Têxteis. Araraquara. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, mar. 1999.

GUI, W.; Huan Wang, Yang Liu, Qiang Ma. Ratiometric fluorescent sensor with molecularly imprinted mesoporous microspheres for malachite green detection, **Sensors and Actuators B: Chemical**, Volume 266, Pages 685-691, ISSN 0925-4005, 2018.

HOU, Z. F. "Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic CaZrO_3 ". **Physica B**, 403: 2624, 2008.

HSU, C. H. Fabrication and characterization of ZnO-doped $\text{Nd}(\text{Co}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ thin films prepared by rf magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology** 231,6–9, 2013.

HUANG, C. Xiaodong Wang, Quan Shi, Xin Liu, Yan Zhang, Fei Huang, and Tao Zhang. A Facile Peroxo-Precursor Synthesis Method and Structure Evolution of Large Specific Surface Area Mesoporous BaSnO_3 . **Inorganic Chemistry**, 54 (8), 4002-4010, 2015.

HWANG, S. C.; CHOI, G. M. The effect of cation nonstoichiometry on the electrical conductivity of acceptor-doped CaZrO_3 . **Solid State Ionics**, v. 177, n. 35, p. 3099-3103, ISSN 0167-738, 2006.

J. LIU, Q.

et.al. Study of structural, elastic, electronic and optical properties of seven SrZrO_3 phases: First-principles calculations. **Journal of Solid State Chemistry** 196, 425–434, 2012.

KANHERE, P. & CHEN, Z. A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. **Molecules**. 19 (12): 19995–20022, (2014).

KLAFKE, Y. R. Avaliação da performance do sistema de fotocatalisadores $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ destinados a degradação do corante remazol amarelo ouro utilizando planejamentos experimentais. Dissertação (Mestrado)- Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2016.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES DE MORAES, S.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.

LAZAREVIC, Z. Z.; VIJATOVIC, M.; DOHCEVI-MITROVIC, Z.; ROMCEVIE, N. Z.; ROMCEVIC, M.J.; PAUNOVIC, N.; STOJANOVIC, B.D. The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 623-628, 2009.

LEE, C. W. et al. Simple synthesis and characterization of SrSnO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 37, n. 14, p.10557-10563, jul. 2012.

Li, H. et al. Effect of oxide defect on photocatalytic properties of MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 243, 428–437, 2019.

LIVAJE, J. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. **Catalysis Today** 41, 3 -19, (1998).

Qinzhuang Liu; Feng Jin; Guanyin Gao; Wei Wang. Ta doped SrSnO₃ epitaxial films as transparent conductive oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, ISSN: 0925-8388, Vol: 717, Page: 62-68, 2017.

LONGO, V. M., FIGUEIREDO, LONGO, E., et al., "Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and disordered powders of calcium molybdate". **J. Phys. Chem.A**, 112: 8920,2008.

LONGO, V. M., CAVALCANTE, L. S., PARIS, E. C., SCZANCOSKI, J. C., PIZANI, P. S., Li, M. S., ANDRES, J., LONGO, E. and VARELA, J. A. "Hierarchical Assembly of CaMoO₄ Nano-Octahedrons and Their Photoluminescence Properties". **J. Phys. Chem. C**, 115(13): 5207, 2011.

LOPES, O. F. Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas. 2013, 74 p, Dissertação (Mestrado)- Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

LUCENA G. L.; SOUZA J. J. N.; MAIA A. S; SOLEDADE L. E. B.; LONGO E.; SOUZA A. G.; SANTOS I. M. G. Nova metodologia para síntese rápida de SrSnO₃ pelo método Pechini modificado. **Cerâmica**, 59, 243-253, 2013.

MATTHEWS, R. W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 80, n. 2, p. 457–471, 1984.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417–425, 1993.

MOHAMED, A.; Mohamed M. Ghobara, M.K. Abdelmaksoud, Gehad G. Mohamed, A novel and highly efficient photocatalytic degradation of malachite green dye via surface modified polyacrylonitrile nanofibers/biogenic silica composite nanofibers, **Separation and Purification Technology**, Volume 210, Pages 935-942, 2019.

MOURA, K. F. et al. Effect of Fe³⁺ Doping in the Photocatalytic Properties of BaSnO₃ Perovskite. **Mat. Res. São Carlos**, v. 20, supl. 2, p. 317-324,2017.

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

NASCIMENTO, G. G. do. Estudo da atividade fotocatalítica e fotoluminescente do titanato de zinco dopado com európio sintetizado pelo método dos precursores poliméricos. 2015. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

NASCIMENTO, MR et al. Influência do dopamento com níquel na síntese de SrSnO₃. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 120-128, mar de 2008.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley e Filhos, 1986.

NAKATA, K., FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: design and applications, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, pp. 169189, 2012.

NOFERINI, D.; KOZA, M. M.; KARLSSON, M. Localized Proton Motions in Acceptor-Doped Barium Zirconates. **ACS The Journal Physycal Chemistry**, 2017.

OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M.; ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 58, n. 7, p. 2015–2022, 1985.

OLIVEIRA, A. L. M. Síntese e caracterização de filmes finos de SrSn_{1-x}Ti_xO₃. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

PATRA, A. S.; Gaurangi Gogoi e Mohammad Qureshi. Nanocompósitos Híbridos de Nanoesfera / Nanoesfera BaZrO_{3-δ} Desordenados: Um Novo Fotocatalisador Composto Eficiente, Orientado à Luz e Visível para Produção de Hidrogênio e Degradação de Corantes - **ACS Omega**, 2018.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Pat. Nº. 3 330 697, 1967.

PENÃ, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chem. Rev**, v.7, p.1981-2017, 2001.

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.

ROSOLEN, L. A. et. al. Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. **Química têxtil**, São Paulo, n 76, p. 44-52, 2004.

SAHA, P., et al., Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. **Chemical Engineering Journal**, 165(3): p. 874-882, 2010.

SALES, H. B. et. al. Sr_{1-x}BaxSnO₃ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. **Solid State Sciences**, 28, 67e73, (2014).

SHALABY, A. R; EMAM, W. H; ANWAR, M.M. Mini-column assay for rapid detection of malachite green in fish. **Food chemistry**, ISSN: 1873-7072, Vol: 226, Page: 8-13, 2017.

SILVA, A. S. B. Síntese e caracterização de KNbO₃ 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, Ana Regina de Queiroz. Síntese e caracterização das perovskitas CaTiO₃ e Ca_{1-x-y}Er_xY_yTiO₃. 2016. 66 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2016.

SIM, Y. Oxidative coupling of methane over LaAlO₃ perovskite catalysts prepared by a co-precipitation method: Effect of co-precipitation pH value. **Journal of Energy Chemistry**, 35, 1–8, (2019).

SOBRINHO, D. C.; FERREIRA, J. C. N. Fotoquímica de chalconas fluoradas no estado sólido. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 1, 62-68, 2002.

SRIVASTAVA, S.; SINHA, R.; ROY, D. Toxicological effects of malachite green. **Aquat. Toxicol.** 66, 319-329, 2004.

SUGAHARA, K.; Keigo Kamata, Satoshi Muratsugu e Michikazu Hara. Síntese Aminoácida de um Catalisador de Nanoperovskita Hexagonal SrMnO₃ para Oxidação Aeróbia - **ACS Omega** 2017.

TARRIDA, M. LARGUEM, H. MADON M. Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO₃ and Ca(Sn,Zr)O₃ perovskite compounds. **Phys Chem Miner**, n. 36 4, p. 403–413, 2009.

TEIXEIRA, A. R. F. A. SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method— Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry** 369, 181–188, (2019).

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 237-328, 1989.

VALI, R. Band structure and dielectric properties of orthorhombic SrZrO₃. **Solid State Communications** 145, 497–501, (2008).

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Eng Sanit Ambient**, v.16, n.3. p. 245 – 252, 2011.

- WANG, Shumei et al. Systematic investigations into SrSnO₃ nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 432, n. 1-2, p.265-268, abr. 2007.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, p. 3144, 1972.
- XU, F.-Q. et al. On Preparation of CaZrO₃ Powder by Hydrothermal Synthesis Method [J]. **Journal of Inorganic Materials**, v. 1, p. 033, 2007.
- XU, L. et al. Synthesis of red phosphor CaZrO₃: Eu³⁺ for white light-emitting diodes. **Chinese Physics Letters**, v. 28, n. 2, p. 027805, 2011.
- YAHYA, N. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 6, 7411–7425, (2018).
- YONG, LI et. al. Photodegradation of malachite green under simulated and natural irradiation: kinetics, products, and pathways. **Journal of hazardous materials**, ISSN: 1873-3336, Vol: 285, Page: 127-36, 2015.
- ZHANG, W.F.; TANG, J.W.; YE, J.H. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. **J. mater res**, v. 22, n. 7, p. 1859 – 1871, 2007.
- ZHANG, W.F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite, **Chem. Phys. Lett.** v. 418, p. 174–178, 2006.
- ZHANG, X et al. Insights into Crystal Facets of Perovskite SrSnO₃ as High-Performance Photocatalysts toward Environmental Remediation. **Chem.Eur.J.** 24, 14111 –14118, 2018.
- ZHENG, H. et al. Raman spectroscopy of CaTiO₃-based perovskite solid solutions. **J Mater Res** 19(2):488–495, 2004
- ZOCCAL, J. V. M.; AROUCA, F. O.; GONÇALVES, J. A. S. Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles by the Method Pechini. **Materials Science Forum (Online)**, v. 660, p. 385-390, 2010.