



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e caracterização de estanatos de cálcio dopados aplicados em processos oxidativos avançados

VANESSA BEZERRA VILELA

SAPIENTIA AEDIFICAT

João Pessoa – PB - Brasil

Julho/2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e caracterização de estanatos de cálcio dopados aplicados em processos oxidativos avançados

Vanessa Bezerra Vilela*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos Requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia - DQ/CCEN/UFPB

*Bolsista CAPES

João Pessoa – PB - Brasil
Julho/2019

**Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação**

V699s Vilela, Vanessa Bezerra.

Síntese e caracterização de estanatos de cálcio dopados aplicados em processos oxidativos avançados / Vanessa Bezerra Vilela. - João Pessoa, 2019.
100 f.: il.

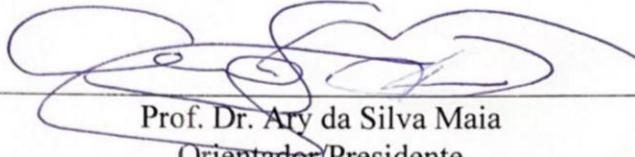
Orientação: Ary da Silva Maia.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Perovskita. 2. CaSnO_3 . 3. Catalisadores. 4. Processos oxidativos. 5. Fotodegradação. I. Maia, Ary da Silva. II. Título.

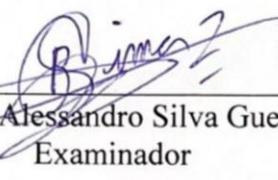
UFPB/BC

Síntese e caracterização de estanatos de cálcio dopados aplicados em processos oxidativos.

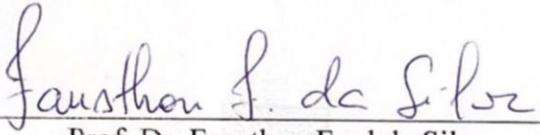
Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Vanessa Bezerra Vilela e aprovada pela banca examinadora em 24 de julho de 2019.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima
Examinador



Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
Examinador

**Ao meu avô, Diel (*in
memoriam*); ao meu pai,
Elson; à minha mãe,
Cassiene; e ao meu irmão,
Vinicius.**

*“Nossa maior fraqueza está em desistir.
O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez! ”*
(Thomas Edison)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ser o meu guia eterno. Por mais difícil que tenha sido essa caminhada, Ele esteve ao meu lado, me fazendo forte a cada tribulação encontrada no percurso. Entreguei tudo a Ti e sempre entregarei, pois tenho a certeza de que tudo se faz segundo a Tua vontade e no Teu tempo. Obrigada meu Pai, por estar sempre comigo, me amar incondicionalmente e não desistir de mim.

Ao meu pai, Elson, pelos valores e ensinamentos que me transmitiu ao longo da vida; assim como por todo o amor, incentivo e apoio. O meu mais sincero obrigada por se fazer sempre presente, por me tranquilizar e me dar colo nos momentos mais difíceis; por sonhar junto comigo, acreditar no meu potencial e por todos os sacrifícios que precisou realizar pelo meu bem-estar. Palavras não conseguem expressar tamanha gratidão que sinto por ter o seu apoio e amor. Amo-te, painho!

À minha mãe, meu irmão, minhas avós, madrasta, tios e primos, por todo o apoio e a paciência que tiveram comigo nesse período longe deles. Obrigada pelas palavras de incentivo, por me tranquilizarem nos momentos de aflição e pelos bons momentos.

Ao meu avô, Diel, que apesar da ausência física, posso ter a certeza de que ele vibra a cada uma das minhas conquistas. Obrigada por sempre ter acreditado em mim, vô! A saudade está imensa, mas sei que tu estás acompanhando daí toda a minha trajetória.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ary da Silva Maia, minha eterna gratidão pela oportunidade, por seus ensinamentos, incentivos e confiança ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Ieda Maria Garcia dos Santos, por todas as contribuições dadas a este trabalho; por sempre estar disposta a ensinar, tirar dúvidas e ajudar; e bem como, pela ótima convivência e conversas diárias.

À minha amiga Juliana Kelly (Ju), pela instrução, ajuda e imensa paciência que dedicou a mim, durante todo desenvolvimento desse trabalho. O meu muito obrigada por estar sempre disponível, me tranquilizar nos momentos de desespero, pelas conversas de incentivo e momentos de descontração!

À Natália e à Nadja, minhas cúmplices e irmãs de vida, por toda amizade, presença, paciência, encorajamento, conversas e momentos de alegria. A presença

de vocês, mesmo que virtual, durante esse período, foi de extrema importância para mim. Muito obrigada por estarem sempre comigo!

Aos meus amigos de graduação, Andrey, Elton e Hanna, que mesmo à distância, se fizeram presentes durante esta etapa. Tantos momentos que compartilhamos; sendo eles de alegrias, conquistas e problemas...

À Adriana, Débora, Deoclecio, Gilmário (Neen), Kiko, Marcella e Nayara, meus amigos conquistados durante o mestrado, pela convivência diária, momentos de diversão, ensinamentos e por me acolherem tão bem – tornando-se minha família em João Pessoa, durante essa etapa. E que possamos manter para sempre esse laço que criamos. Vocês são incríveis. Muito obrigada por tudo, meus amigos!

Aos colegas do NPE-LACOM pelos ensinamentos, trocas de experiências e boa convivência.

Aos técnicos de laboratório responsáveis pelos equipamentos e análises realizadas durante esse trabalho.

Aos professores que aceitaram participar da banca examinadora dessa dissertação: Dr. Bruno Alessandro Silva Guedes Lima e Dr. Fausthon Fred da Silva, por todas as sugestões enriquecedoras.

A todos que fazem parte de minha vida e que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

O estanato de cálcio (CaSnO_3) é uma perovskita do tipo ortorrômbica que, por ser um material semicondutor, apresenta diversas aplicações tecnológicas, destacando o seu uso como catalisadores em processos redox. Neste trabalho, foram sintetizados o CaSnO_3 puro e dopado com Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Pd^{2+} pelo método Pechini-modificado e tiveram suas atividades catalíticas avaliadas pela reação modelo de fotodegradação do corante têxtil remazol amarelo ouro (RNL). A participação das espécies reativas nesta reação foi determinada pela utilização de agentes supressores, de modo a elucidar o mecanismo reacional que cada um dos photocatalisadores assumem. Os materiais sintetizados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX mostraram uma mudança na ordem a longo alcance das amostras dopadas ocasionadas pela introdução dos cátions dopantes na rede cristalina. As amostras que apresentaram maior atividade catalítica foram CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$, alcançando degradação total do RNL. Estas mesmas amostras apresentaram valores próximos de *band gap*. O uso de supressores nos testes photocatalíticos indicou que apenas o $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ apresentou a contribuição de ambos portadores de carga, e^- e h^+ fotogerados, na geração do radical hidroxila. Para as demais amostras, a formação do radical hidroxila ocorre apenas pela participação do h^+ fotogerados.

Palavras-chave: perovskita, CaSnO_3 , catalisadores, processos oxidativos, fotodegradação.

ABSTRACT

Calcium stannate (CaSnO_3) is an orthorhombic perovskite-type semiconductor that presents several technological applications, with a noteworthy use as catalysts in redox processes. In this work, pure CaSnO_3 and doped stannate with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Pd^{2+} were synthesized by the modified Pechini method. The catalytic activities of the samples were evaluated by the photo-degradation probe reaction of the textile dye golden yellow remazol. The participation of the reactive species in photo-degradation's reaction was determined by the use of suppressor agents in order to elucidate the reaction mechanism assumed by each of the photocatalysts. The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The samples were submitted to terephthalic acid photohydroxylation reaction. The XRD results expressed a change in the long range order of the doped samples caused by the introduction of the doping cations in the crystal lattice. CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$, showed the highest catalytic activity, reaching total degradation of the textile dye. Besides that, these samples showed close band gap values. With the use of suppressors agents in photocatalytic tests, it is able to notice that only $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ presented the contribution of both charge carriers, photogenerated e^- and h^+ , in the hydroxyl radical generation. While for the other samples, the formation of the hydroxyl radical occurs only by the participation of the photogenerated h^+ .

Keywords: perovskite, CaSnO_3 , catalysts, oxidative processes, photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura ideal de uma perovskita ABO_3 : (a) Cátion A e (b) Cátion B no centro da célula unitária	20
Figura 3.2 - Estrutura trimidimensional do (a) BaSnO_3 , (b) SrSnO_3 e (c) CaSnO_3	23
Figura 3.3 - (a) Estrutura do CaSnO_3 ($Pbnm$), (b) cuboctaédro CO_{12} distorcido e (c) octaedro SnO_6	24
Figura 3.4 - Representação esquemática das reações orgânicas envolvidas no método Pechini.	26
Figura 3.5 - Representação esquemática da fotogeração dos pares e/h^+ na superfície do photocatalisador.....	29
Figura 3.6 - Representação do mecanismo de reação photocatalítica via direta.	30
Figura 3.7 - Representação o mecanismo de reação photocatalítica via indireta.....	31
Figura 3.8 - Representação esquemática do mecanismo photocatalítico na presença do supressor de radicais $\cdot\text{OH}$	33
Figura 3.9 - Representação esquemática dos mecanismos de inibição da produção dos radicais $\cdot\text{OH}$ pela presença de supressores de h^+ ou e^- ou remoção do O_2^- dissolvido no meio.	34
Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental para a síntese das perovskitas.	39
Figura 4.2 - Representação esquemática do reator <i>lab made</i> utilizado nos ensaios photocatalíticos	44
Figura 5.1 - Estanatos de cálcio sintetizados pelo método <i>Pechini</i> -modificado a 800 °C por 240 min.	47
Figura 5.2 - Curvas de perda de massa (TG) e DTA obtidas dos pós precursores das amostras a) CaSnO_3 , b) $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, d) $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e e) $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$	48
Figura 5.3 - Difratograma de raios-X do CaSnO_3	51
Figura 5.4 - Difratogramas de raios-X das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$	52
Figura 5.5 - Região entre 30° e 40° dos difratogramas de raios-X das perovskitas sintetizadas.	53

Figura 5.6 - Valores da largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (TC) das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$	55
Figura 5.7 - Espectro do IV para as amostras CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$	56
Figura 5.8 - Espectro Raman das amostras CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$	59
Figura 5.9 - Espectros de absorbância na região do UV-Vis e tratamento matemático para determinação do E_g (<i>insert</i>) para a) CaSnO_3 , b) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, c) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, d) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e e) $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$	62
Figura 5.10 - Micrografias obtidas das amostras a) CaSnO_3 e b) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	65
Figura 5.11 - Micrografias obtidas das amostras a) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, b) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e c) $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$	66
Figura 5.12 - Representação da formação do ácido 2-hidroxitereftálico pela reação de foto-hidroxilação.....	67
Figura 5.13 - Espectro de fluorescência da solução de ácido tereftálico após a irradiação UVC por 60 min na presença do CaSnO_3 puro e dopado (excitação em 312 nm).....	68
Figura 5.14 - Intensidade máxima de emissão da banda atribuída ao ácido 2-hidroxitereftálico.....	68
Figura 5.15 - Espectro de absorção molecular no UV-Vis do RNL, antes e após a reação de fotólise do RNL. <i>Insert</i> : porcentagem de degradação da fotólise.....	69
Figura 5.16 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação photocatalítica do RNL.....	70
Figura 5.17 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical $\text{O}_2 \cdot - (\text{e}^-)$ para o CaSnO_3	72
Figura 5.18 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical $\text{O}_2 \cdot - (\text{e}^-)$ para o $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	72
Figura 5.19 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical $\text{O}_2 \cdot - (\text{e}^-)$ para o $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	73

Figura 5.20 - a) Valores de C/C ₀ e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical O ₂ •- (e ⁻) para o CaSn _{0,9} Co _{0,1} O ₃	73
Figura 5.21 - a) Valores de C/C ₀ e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical O ₂ •- (e ⁻) para o CaSn _{0,99} Pd _{0,01} O ₃	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na síntese das perovskitas.....	37
Tabela 4.2 - Quantidade dos reagentes utilizados para síntese de 1 g das perovskitas	38
Tabela 4.3 - Informações do corante remazol amarelo ouro (RNL).....	43
Tabela 5.1 - Perda de massa dos pós precursores dos estanatos.....	49
Tabela 5.2 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$ calculados pelo software <i>UnitCell</i>	54
Tabela 5.3 - Atribuições das bandas dos espectros do infravermelho das perovskitas	57
Tabela 5.4 - Valores da largura do pico à meia altura (FWHM) da manda localizada em torno de 350 cm^{-1}	60
Tabela 5.5 - Valores de <i>band gap</i> para as perovskitas sintetizadas pelo método Pechini-modificado.....	64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

2θ – Ângulo de Difração

λ – Comprimento de onda

B – Largura do pico à meia altura

AT – Ácido Tereftálico

ATOH – Ácido 2-hidroxitereftálico

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

C – Concentração final

C₀ – Concentração inicial

CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente

DRX – Difração de Raios-X

DTA – Análise térmica diferencial

ICDD – International Centre of Diffraction Data

e⁻ – Elétron

E_g – Energia de *band gap*

eV – Elétron-volt

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

FWHM – Largura a meia altura, do inglês *full width at half maximum*

h⁺ – Buraco

IV – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

POAs – Processos oxidativos avançados

RNL – Remazol amarelo ouro

RPM – Rotações por minuto

UVC – Radiação na região do ultravioleta que predispõe o câncer, do inglês *Ultraviolet Cancer*

UV-Vis – Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível

TC – Tamanho de cristalito

TG - Análise termogravimétrica

V – Volume da célula unitária

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA.....	20
3.1.1	Estanatos de metais alcalinos terrosos	22
3.1.1.1	Estanato de cálcio (CaSnO ₃).....	23
3.1.2	Métodos de obtenção dos óxidos do tipo perovskita	24
3.1.2.1	Método Pechini ou dos precursores poliméricos	25
3.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAS.....	27
3.2.1	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	28
3.2.1.1	Fotocatálise heterogênea	29
3.2.1.1.1	Métodos de elucidação do mecanismo de reações fotocatalíticas.....	32
3.2.1.2	Aplicação do CaSnO ₃ na fotocatálise	35
4	METODOLOGIA.....	37
4.1	SÍNTESE DAS PEROVSKITAS PURAS E DOPADAS	37
4.1.1	Síntese do CaSnO₃ puro	38
4.1.2	Síntese das perovskitas dopadas CaSn_{0,9}M_{0,1}O₃ (M = Fe³⁺, Cu²⁺ e Co²⁺) e CaSn_{0,99}Pd_{0,01}O₃	39
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
4.2.1	Análise térmica (TG/DTA)	40
4.2.2	Difração de raios-X (DRX)	40
4.2.2.1	Largura a meia altura (FWHM).....	40
4.2.2.2	Parâmetros de rede.....	40
4.2.2.3	Volume da célula (V) e tamanho de cristalitos (TC).....	41
4.2.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	41
4.2.4	Espectroscopia Raman	42
4.2.5	Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	42
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.2.7	Foto-hidroxilação do ácido tereftálico	43
4.3	TESTES FOTOCATALÍTICOS	43

4.3.1	Atividade fotocatalítica das perovskitas	43
4.3.2	Teste de adsorção	45
4.3.3	Avaliação da participação de espécies reativas	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	SÍNTSE	47
5.2	ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA)	48
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	51
5.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	55
5.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	58
5.6	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	61
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	65
5.8	AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA (•OH)	67
5.9	TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	69
5.9.1	Testes de fotocatálise na presença de supressores das espécies reativas	71
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
7	PERSPECTIVAS	77
	REFERÊNCIAS.....	78
	APÊNDICE.....	87

1 INTRODUÇÃO

O exponencial desenvolvimento tecnológico e industrial proporcionou diversos benefícios para a população mundial, pela criação de novos processos que permeiam várias esferas industriais como: alimentícia, têxtil, papeleira, petroquímica, farmacêutica, entre outras. Em contrapartida, a quantidade de produtos químicos descartados sem um tratamento prévio adequado só tem crescido, desencadeando um aumento na poluição ambiental nos diferentes compartimentos ambientais, solos, águas superficiais, corpos aquíferos e atmosfera.

Os efluentes industriais são, na maioria das vezes, compostos por substâncias orgânicas. Diversos tratamentos industriais vêm sendo desenvolvidos e aplicados no intuito de reduzir a poluição gerada por esses agentes. Dentre eles, podemos citar o tratamento biológico - o qual necessita de longos períodos para a mineralização dos efluentes (JIMÉNEZ *et al.*, 2019). Neste âmbito, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm ganhando bastante atenção por serem métodos de remediação mais rápidos e eficazes.

Entre os diferentes processos oxidativos avançados, a fotocatálise heterogênea vêm se destacando por ser uma técnica promissora na degradação de variados compostos orgânicos. Esta técnica consiste na utilização de um material semicondutor que, ao ser irradiado com energia igual ou superior à do seu *band gap*, têm seus elétrons excitados, gerando radicais com alto poder oxidativo ($\bullet\text{OH}$) e intermediários que atuam na degradação dos poluentes orgânicos.

A reação de fotocatálise pode ser regida por dois mecanismos distintos: o direto e o indireto. O estudo dos mecanismos reacionais envolvidos no processo de fotocatálise é de grande importância, apontando características específicas dos fotocatalisadores que sejam mais adequadas a esta aplicação. A participação das espécies reativas (radicais, elétrons e buracos) nos mecanismos pode ser avaliada pelo acompanhamento da reação com a adição de substâncias supressoras dessas espécies (ALAMMAR *et al.*, 2017).

Os óxidos do tipo perovskita ABO_3 têm se mostrado um forte aliado nesse processo de degradação, principalmente, por suas propriedades redox. A atividade fotocatalítica e outras propriedades desses materiais estão relacionadas a deformações e/ou defeitos na sua rede cristalina. Entre a classe dos estanatos de metais alcalinos terrosos, com fórmula ASnO_3 ($\text{A} = \text{Sr, Ba e Ca}$), o estanato de cálcio

vem ganhando espaço na literatura por apresentar propriedades que possibilitam sua aplicação em diversos segmentos, desde processos fotocatalíticos a sensores de gás (HONORIO *et al.*, 2018).

O presente trabalho voltou-se para a síntese do estanato de cálcio (CaSnO_3) puro e dopado com diferentes metais (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Pd^{2+}) pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), com a finalidade de investigar as possíveis mudanças estruturais ocasionadas pela dopagem, bem como explorar a atividade catalítica desses materiais em processos oxidativos avançados, através da reação modelo de fotodegradação de corantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar catalisadores, do tipo perovskita CaSnO_3 , para utilização em processos oxidativos avançados, como a reação modelo de degradação do corante têxtil remazol amarelo ouro por fotocatálise.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}$, Cu^{2+} e Co^{2+}) e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$, utilizando o método Pechini modificado;
- Analisar a organização do material a curto, médio e longo alcance e a morfologia, bem como, avaliar a influência dos dopantes nesses fatores, por meio de diferentes técnicas de caracterização;
- Avaliar a participação das espécies radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), elétron fotogerado (e^-) e buraco fotogerado (h^+) no mecanismo reacional;
- Comparar a atividade catalítica dos materiais a partir da reação modelo de fotodegradação de soluções do corante remazol amarelo ouro, em presença ou não de marcadores;
- Relacionar a influência dos marcadores como evidência da participação de cada espécie reativa na fotocatálise;
- Relacionar a composição química dos sólidos sintetizados com a atividade catalítica.

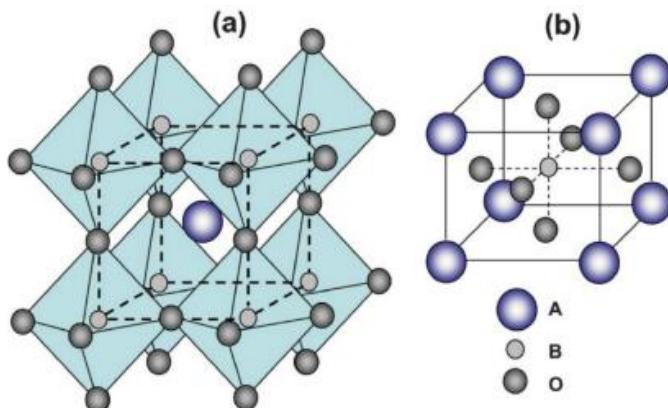
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA

Em meados de 1830, o mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) foi descrito pelo geólogo Gustav Rose, que empregou o termo perovskita a este composto como forma de homenagem ao mineralogista russo Lev Aleksevich Perovski. Desde então, o termo perovskita é utilizado para descrever a família de compostos naturais ou sintéticos que apresentam estequiometria e organização estrutural semelhantes ao CaTiO_3 (HWANG *et al.*, 2017).

Os óxidos mistos do tipo perovskita, geralmente, são descritos pela fórmula ABO_3 , sendo A e B cátions de diferentes tipos de elementos, seguindo a regra de que o sítio A deve ser ocupado por um cátion de maior raio iônico frente ao cátion do sítio B. A estrutura cristalina ideal para esses compostos é cúbica ($Pm3m$). Nessa estrutura, os cátions A e B ocupam sítios de alta simetria. O cátion A é dodecacoordenado com ânions de oxigênio, enquanto que B encontra-se no centro do octaedro, ou seja, é hexacoordenado (MOURE; PEÑA, 2015). A forma ideal de uma perovskitas do tipo ABO_3 é apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Estrutura ideal de uma perovskita ABO_3 : (a) Cátion A e (b) Cátion B no centro da célula unitária



Fonte: (SUNARSO *et al.*, 2017)

A estabilidade das perovskitas é influenciada pela energia eletrostática que é atingida de acordo com a posição que os cátions assumem na estrutura do material. Assim, o sistema requer que o cátion que ocupa o sítio B tenha preferência por coordenação octaédrica, formando blocos estruturais estáveis com sítios octaédricos.

E ainda, que o cátion A possua um tamanho adequado para ocupar o interstício formado pelos octaedros posicionados nos vértices da célula. De modo a satisfazer essas condições, o cátion do sítio A deve ter um raio iônico superior a 0,9 Å e o do sítio B, superior a 0,51 Å. (SPINICCI *et al.*, 2001).

O fator de tolerância de Goldschmidt (t) permite-nos estimar o grau de distorção da estrutura e, assim, verificar a simetria do sistema e efeitos ocasionados pelas propriedades dielétricas do composto. Este parâmetro é calculado através da Equação 1 (ZHANG, TANG; YE, 2007).

$$t = \frac{(R_A + R_B)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

Onde R_A , R_B e R_O , são, respectivamente, os raios iônicos do íon do sítio A, do sítio B e do ânion O^{2-} .

Quando o valor do fator de tolerância estiver em entre 0,75 e 1,0, a estrutura perovskita é formada e quanto mais próximo de 1, a estrutura obtida é a cúbica ideal com elevada simetria. Em valores abaixo de 1, o ângulo das ligações B—O—B diminui, acarretando a mudança do grupo espacial. Assim, quando o valor de t estiver compreendido entre 0,9 e 1, a distorção será romboédrica e se for entre 0,75 e 0,9, será ortorrômbica (MELO, 2011).

Howard *et al.* (2003) e Moure e Peña (2015) mostram que as distorções sofridas pelas perovskitas para simetrias mais baixas (tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, monoclinica e triclinica) podem ser causadas por três mecanismos distintos; sendo eles: a distorção dos octaedros BO_6 pelo efeito Jahn-Teller; deslocamento dos cátions nos sítios B; e pela inclinação ou rotação dos octaedros BO_6 gerados pela substituição dos cátions do sítio A.

A eletroneutralidade é um dos fatores que também contribui para a estabilidade da estrutura perovskita. Ou seja, a soma das cargas dos cátions, A e B, deve ser igual ao total de carga dos ânions de oxigênio. Dessa forma, os óxidos podem assumir as seguintes cargas: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$ (SUNARSO *et al.*, 2017).

As perovskitas são materiais que apresentam grande diversidade de composição química, já que vários metais se encontram estáveis nesta estrutura e, também, permitem a substituição parcial dos cátions A ou B por outros metais com

diferentes estados de oxidação. Ao realizar as substituições, pode proporcionar diferentes propriedades ao material, devido ao aumento do estado de oxidação do sítio B ou defeitos estruturais, os quais resultam na deficiência catiônica e/ou vacância de ânions de oxigênio (SANTOS *et al.*, 2015).

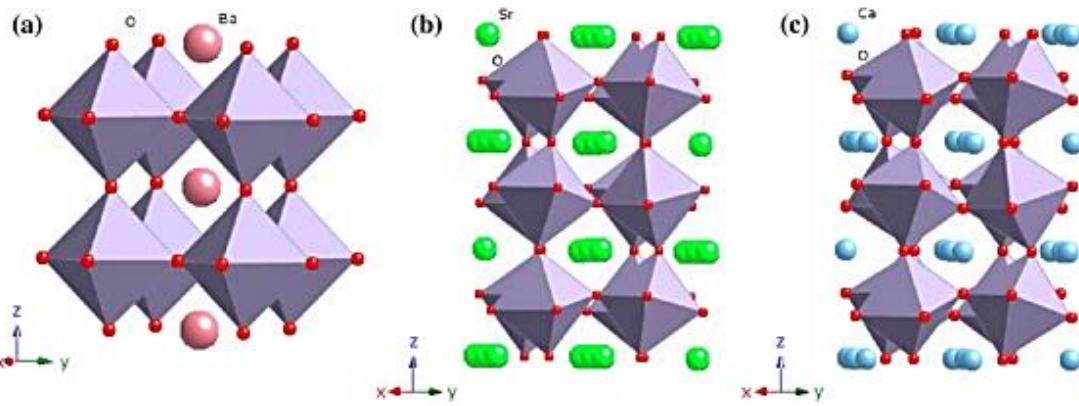
As substituições nas perovskitas são denominadas processos de dopagem - os quais envolvem a substituição do cátion dos sítios A e B na estrutura do material por outros cátions. O processo de dopagem afeta diversas propriedades do material; sendo uma delas o *band gap* - podendo ser diminuído por causa da introdução de um novo nível de banda proibido (BIN ADNAN *et al.*, 2018).

Algumas das propriedades físicas que podem ser encontradas em materiais do tipo perovskita, são: supercondutividade elétrica e iônica, ferromagnetismo, condutividade térmica, piezoelectricidade e ferroelectricidade. (MOURE & PEÑA, 2015). Em decorrência dessas propriedades, as perovskitas possuem grande versatilidade de aplicações. Dentre outras: catalisadores e photocatalisadores (IANO *et al.*, 2018), pigmentos (IANO *et al.*, 2018), células solares (GUO *et al.*, 2019), eletrodos (HE *et al.*, 2019) e sensores de gás (GILDO-ORTIZ *et al.*, 2019).

Diversas reações podem ser catalisadas pelos óxidos do tipo perovskita. A atividade catalítica das perovskitas tem sido atribuída à condutividade elétrica e iônica, à presença de vacâncias e à mobilidade de oxigênio no interior da estrutura - favorecendo essa atividade catalítica. Segundo Santos e colaboradores (2015), em reações de oxidação, a atividade catalítica é atribuída ao cátion B, enquanto o cátion A é responsável pela estabilização do estado de oxidação do cátion B

3.1.1 Estanatos de metais alcalinos terrosos

Os estanatos de metais alcalinos terrosos pertencem à família de perovskitas que possuem o estanho (Sn) como cátion do sítio B e os metais alcalinos terrosos ocupando o sítio A da estrutura ABO_3 , tendo como fórmula geral $MSnO_3$. Dentro dessa família, destacam-se os estanatos de bário ($BaSnO_3$), estrôncio ($SrSnO_3$) e cálcio ($CaSnO_3$). As estruturas tridimensionais desses compostos são apresentadas na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Estrutura trimidimensional do (a) BaSnO_3 , (b) SrSnO_3 e (c) CaSnO_3 .Fonte: (WANG *et al.*, 2014)

O estanato de bário é uma perovskita com estrutura ideal cúbica ($\text{Pm}3\text{m}$) e com octaedros SnO_6 simétricos. Quando o cátion do sítio A é substituído por Sr^{2+} e Ca^{2+} , a estrutura cristalina muda para ortorrômbica (Pbnm) devido às distorções octaédricas (ZHONG *et al.*, 2016). Na medida em que o raio iônico diminui, o ângulo da ligação Sn-O-Sn diminui, saindo do ângulo ideal (180°) e perturbando a simetria da rede (MIZOGUCHI, ENG; WOODWARD, 2004).

Recentemente, os estanatos têm apresentado um grande potencial para serem caracterizados como óxidos condutores transparentes por possuírem *band gaps* ópticos largos (energia de *gap* – E_g – acima de 2,5 eV), sendo as bandas de valências compostas, principalmente, por estados 2p do oxigênio e as bandas de condução, principalmente, por orbitais 5s do estanho acima do nível de Fermi (LIU *et al.*, 2017).

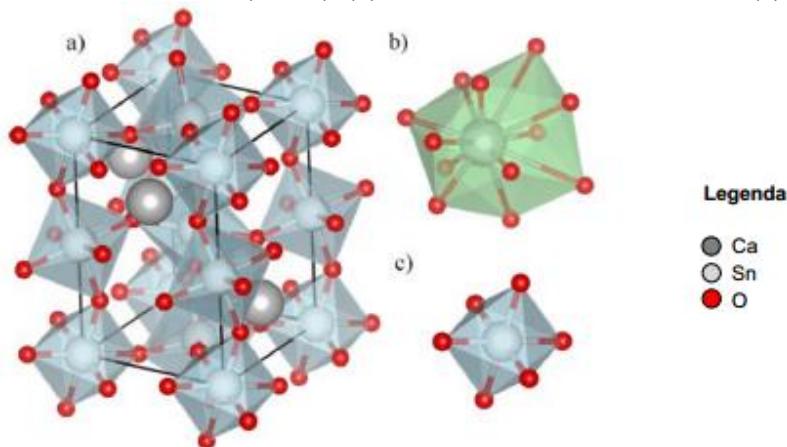
Estes estanatos recebem bastante atenção devido às suas diversas possibilidades de aplicações; sendo algumas delas: como corpos cerâmicos dielétricos (AZAD; SHYAN, 1999; AZAD, PANG; ALIM, 2003), sensores de gás e umidade (UPADHYAY; KAVITHA, 2007), photocatalisadores (GÓMEZ-SOLÍS *et al.*, 2019) e materiais anódicos para baterias de Lítio (HU *et al.*, 2010).

3.1.1.1 Estanato de cálcio (CaSnO_3)

O estanato de cálcio (CaSnO_3) é classificado como uma perovskita do tipo GdFeO_3 e apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbnm , decorrente da inclinação dos octaedros SnO_6 . Os valores dos parâmetros de rede para esse

composto são: $a = 5,5142(2)$ Å, $b = 5,6634(2)$ Å, $c = 7,8816(17)$ Å (MOUNTSTEVENS, ATTFIELD; REDFERN, 2003). A estrutura do CaSnO_3 é representada na Figura 3.3.

Figura 3.3 - (a) Estrutura do CaSnO_3 ($Pbnm$), (b) cuboctaédro CO_{12} distorcido e (c) octaedro SnO_6 .



Fonte: Adaptado de MAUL *et al.* (2015).

Segundo Mizoguchi e Woodward (2004), além da fase ortorrômbica, o CaSnO_3 pode apresentar fases romboédrica e hexagonal, assemelhando-se à cristalinidade de uma ilmenita, cujos parâmetros de rede são, respectivamente, $a = 5,487(1)$ Å, $c = 15,287(6)$ Å e $a = 6,000(2)$ Å, $\alpha = 54,42(3)$ °.

Nas últimas décadas, o CaSnO_3 vem conquistando bastante espaço no estudo de suas propriedades e aplicações, por ser considerado um excelente semicondutor com características dielétricas. Possuindo uma E_g em torno de 4,4 eV, podem ser aplicados em diversos ramos tecnológicos, como sensores, capacitores, photocatalisadores e eletrodos de baterias de íons lítio (AZAD; SHYAN, 1999; LIU *et al.*, 2017)

3.1.2 Métodos de obtenção dos óxidos do tipo perovskita

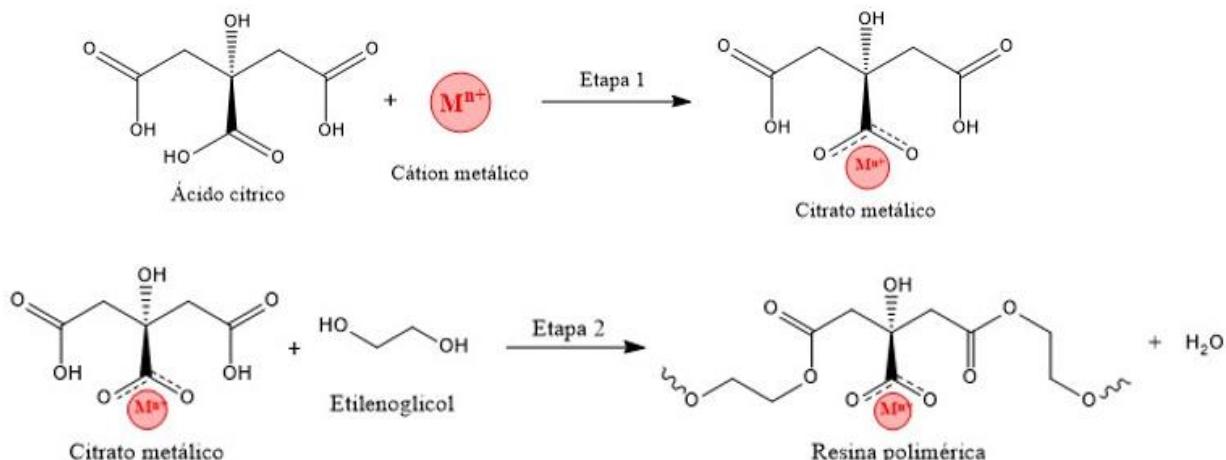
A escolha do método de preparação de óxidos mistos, do tipo perovskita, influencia diretamente as propriedades físico-químicas desses compostos. Propriedades como área superficial, tamanho da partícula, morfologia, cristalinidade, energia de *gap* (E_g) e estabilidade são afetadas pelo tipo de metodologia de síntese escolhida.

Várias metodologias de síntese são descritas na literatura para a obtenção dos estanatos de metais alcalinos terrosos, tais como: reação no estado sólido (GORDO *et al.*, 2015); sal fundido (AL-HYDARY; AL-MOHANA; AL-MARZOOQEE, 2018); sol-gel (SHARMA *et al.*, 2002); Pechini (OCHOA *et al.*, 2016); Pechini modificado (TEIXEIRA *et al.*, 2019); hidrotermal (WANG *et al.*, 2009); coprecipitação (MOSHTAGHI; GHOLAMREZAEI; NIASARI, 2017); e microemulsão (SHOJAEI; HASSANZADEH-TABRIZI; GHASHANG, 2014).

3.1.2.1 *Método Pechini ou dos precursores poliméricos*

O método Pechini é uma metodologia derivada do processo sol-gel. Foi desenvolvida e patenteada por Margio Pechini em 1967. Essa metodologia baseia-se na capacidade de ácidos orgânicos, como os ácidos cítrico, lático e o glicólico, formarem complexos metálicos de ácidos α -hidroxicarboxílicos. Os cátions metálicos são adicionados à solução aquosa do ácido, podendo esses cátions estarem na forma de hidróxidos, óxidos, carbonatos, oxalatos ou acetatos. O pH dessa solução deve ser ajustado para o intervalo favorável à complexação, o qual deve estar entre 1 e 4. O complexo citrato-íon metálico (quelatos) formado possui grande estabilidade devido à forte coordenação entre os grupos carboxílicos e hidroxílicos. Ao adicionar um polialcool, como o etilenoglicol, esses quelatos sofrem o processo de poliesterificação e com a eliminação da água, polimerizam e formam uma resina polimérica, a qual é submetida à tratamentos térmicos para ocorrer a quebra da cadeia polimérica, a oxidação/eliminação da matéria orgânica e a cristalização do material (CESÁRIO, 2009; VILELA, 2016). As reações orgânicas que ocorrem durante o processo de síntese pelo método Pechini são apresentadas na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Representação esquemática das reações orgânicas envolvidas no método Pechini.



Fonte: próprio autor.

Duas proporções importantes na síntese de óxidos pelo método Pechini, são:

(a) ácido cítrico/metal e (b) ácido cítrico/etilenoglicol; sendo a primeira associada à estequiometria dos óxidos, garantindo a quelação total dos cátions metálicos e a segunda, está associada à temperatura necessária para a eliminação da matéria orgânica (SANTOS, 2017).

Algumas das vantagens que esse método de síntese apresenta, são: controle da estequiometria, boa reprodutibilidade, formação de óxidos com baixos tamanhos de partículas e alta homogeneidade. Já as desvantagens são a formação de aglomerados durante a calcinação e a elevada perda de massa (LEITE *et al.*, 1995).

Alves *et al.* (2007) estudaram a influência de diferentes precursores de cálcio na síntese do $CaSnO_3$, tais como $CaCl_2$, $CaCO_3$, $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ e $Ca(NO_3)_2$, pelo método Pechini e como precursor de estanho, utilizaram o $SnCl_2$. Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios-X, constatando uma baixa cristalinidade e presença de fases secundárias para todas as amostras.

Uma nova rota de síntese para o $SrSnO_3$ foi proposta por Lucena e colaboradores (2013), utilizando o Sn metálico como precursor, ao invés de $SnCl_2$. Os resultados indicaram que o material obtido pela rota proposta teve uma maior organização a curto alcance, redução de fases secundárias e maior energia de gap, quando comparado com o obtido a partir do $SnCl_2$. Outro ponto satisfatório, foi a eliminação da etapa de lavagem do citrato de estanho para a eliminação de cloreto, reduzindo o tempo de síntese e a quantidade de resíduos.

O $CaSnO_3$ também pode ser obtido seguindo a mesma metodologia

proposta por Lucena *et al.* (2013), apresentando organização a curto e longo alcance, alta cristalinidade e elevada energia de *gap* (LUCENA *et al.*, 2017).

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALIS

Um dos assuntos mais abordados na atualidade é a preocupação com o meio ambiente. Com o elevado desenvolvimento tecnológico e industrial, nas últimas décadas, elevou-se também a geração de resíduos e efluentes industriais e com isso, a preocupação com os danos causados ao meio ambiente.

Um dos problemas ambientais decorrentes dos efluentes industriais pode ser relacionado à toxicidade dos compostos recalcitrantes que são liberados nos corpos aquáticos. Esses compostos não são biodegradados pelos organismos presentes nos sistemas biológicos de tratamento e com a acumulação, podem atingir concentrações mais elevadas do que a dose letal para alguns organismos, como peixes, levando-os a morte. Podem ser observados, além disso, efeitos cancerígenos em seres humanos, decorrentes da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALMEIDA; ASSALIN & ROSA, 2004).

Existem diversos tipos de efluentes industriais, tais como o papeleiro, têxtil, farmacêutico, petroquímico, pesticidas, entre outros. As indústrias papeleiras utilizam cloro elementar na etapa de branqueamento da celulose, gerando grande variedade e quantidade de substâncias organocloradas, como clorofenóis (HELBLE *et al.*, 1999). Os efluentes de indústrias têxteis, geralmente, são caracterizados por resíduos de corantes de diferentes composições químicas, entre eles pode-se citar o corante vermelho reativo 183, azul ácido 158, remazol amarelo ouro e outros (CHEN *et al.*, 2018). Alguns dos compostos típicos presentes nos efluentes farmacêuticos, são: ibuprofeno, dicoflenaco, ácido clorofíbrico e penicilina (ZWIENER; FRIMMEL, 2002).

Na fabricação de pesticidas, são gerados resíduos contendo substâncias tóxicas e não-biodegradáveis, tais como pirimifosmetil, organoclorados (clorobenzaldeído e dicofol), tetradifon, entre outros (CORTÊS *et al.*, 2000). Os efluentes petroquímicos possuem elevados teores de compostos orgânicos, dentre eles os compostos fenólicos, como clorofenóis, resorcinol e cresóis (PHU *et al.*, 2002).

Pela grande diversidade e quantidade de efluentes, bem como os problemas ambientais atrelados, medidas vêm sendo tomadas, por meio de

legislações/resoluções ambientais e de diversos estudos, realizados com a finalidade de desenvolver tecnologias capazes de diminuir a carga de toxicidade dos efluentes industriais.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou a resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, estabelecendo que “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis” (BRASIL, 2011).

Os tratamentos convencionais de efluentes são: filtração, extração, adsorção, processos térmicos e degradação biológica. Porém, muitos desses métodos, como a filtração, extração e adsorção, não são capazes de mineralizar as substâncias poluentes, ocorrendo apenas a separação ou mudança de fase. Com a finalidade de degradar essas substâncias, começaram a ser estudados e desenvolvidos métodos químicos, baseados na oxidação de compostos orgânicos - os quais são denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs) (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015).

3.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados foram definidos por Glaze, Kang e Chapin (1987), como processos que se baseiam na geração *in-situ* de radicais livres, predominantemente, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que atuam como forte agente oxidante na degradação de compostos orgânicos. Esses processos podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos, podendo ter participação ou não de radiação eletromagnética; ou seja, fotoquímicos ou não fotoquímicos. Dentre os processos de geração do radical $\bullet\text{OH}$, destacam-se os processos Fenton, oxidação com peróxidos (H_2O_2) e/ou ozônio (O_3), fotólise e fotocatálise, bem como a combinação entre estes métodos (MIKLOS *et al.*, 2018).

As principais vantagens da utilização de POAs na degradação de substâncias poluentes são: elevadas taxas de reações, alta capacidade de oxidação/degradação de compostos orgânicos e compostos não biodegradáveis, não concentração de resíduos para tratamentos posteriores e aplicabilidade em tratamento de efluentes combinado a outros processos (OTURAN; AARON, 2014).

Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatálise heterogênea vem ganhando bastante espaço na literatura, por se mostrar uma técnica promissora na degradação de compostos orgânicos (CHEN *et al.*, 2019).

3.2.1.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea é uma tecnologia que se baseia na irradiação de um catalisador sólido, em geral um semicondutor, e foi primeiramente observada pelos pesquisadores Fujishima e Honda (1972), quando irradiou-se o TiO₂ por uma fonte de luz, promovendo a decomposição da água em H_{2(g)} e O_{2(g)}. A radiação mais utilizada nesta tecnologia é a ultravioleta, a qual está situada na região de 100 a 380 nm do espectro eletromagnético, sendo dividida nas bandas UV-A, UV-B e UV-C. (WETCHAKUN; WETCHAKUN; SAKULSERMSUK, 2019).

Os mecanismos fotocatalíticos iniciam-se com a irradiação do material semicondutor, promovendo a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e a geração de pares elétron/buraco (e⁻/h⁺), conforme a Equação 3.1 e Figura 3.5. Para que ocorra a excitação dos elétrons, a fonte de irradiação deve emitir fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap* - E_g (DONG *et al.*, 2015).

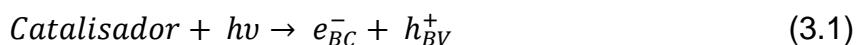
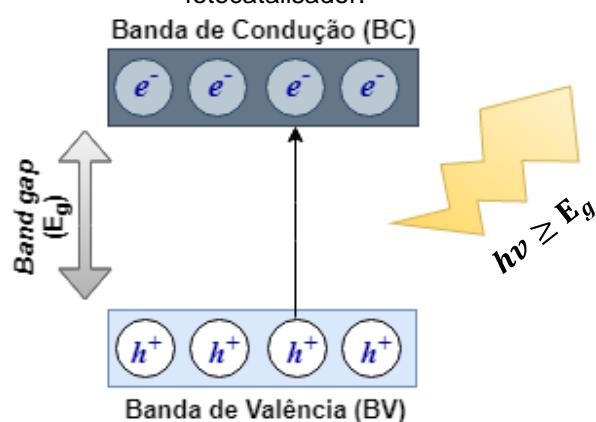


Figura 3.5 - Representação esquemática da fotogeração dos pares é/h+ na superfície do fotocatalisador.



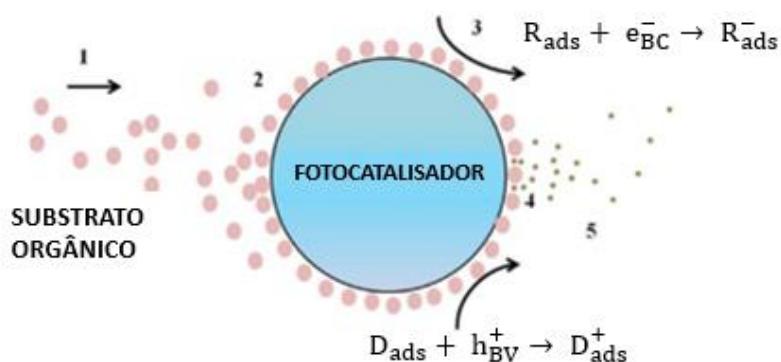
Fonte: próprio autor.

Os pares e^-/h^+ fotogerados podem se recombinar diretamente, levando à inatividade do material semicondutor ou migrar para a superfície do material, conferindo propriedades oxi-redutoras a este. Dessa forma, as reações de oxidação acontecem na banda de valência; já as de redução, ocorrem na banda de condução.

A literatura reporta dois mecanismos distintos para descrever o processo photocatalítico, sendo eles o direto e o indireto. No mecanismo direto, a oxidação ou redução dos compostos orgânicos ocorre na superfície do catalisador, após a fotogeração dos pares e^-/h^+ (Equação 3.1). Os compostos adsorvidos na superfície do catalisador atuam como espécies receptoras (R) ou doadoras (D) de elétrons, ocorrendo a transferência de cargas, conforme é mostrado nas Equações químicas 3.2 e 3.3 e, assim, a degradação desses compostos, que são posteriormente dessorvidos da superfície do photocatalisador (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018). A representação do mecanismo direto é apresentada na Figura 3.6.



Figura 3.6 - Representação do mecanismo de reação photocatalítica via direta.

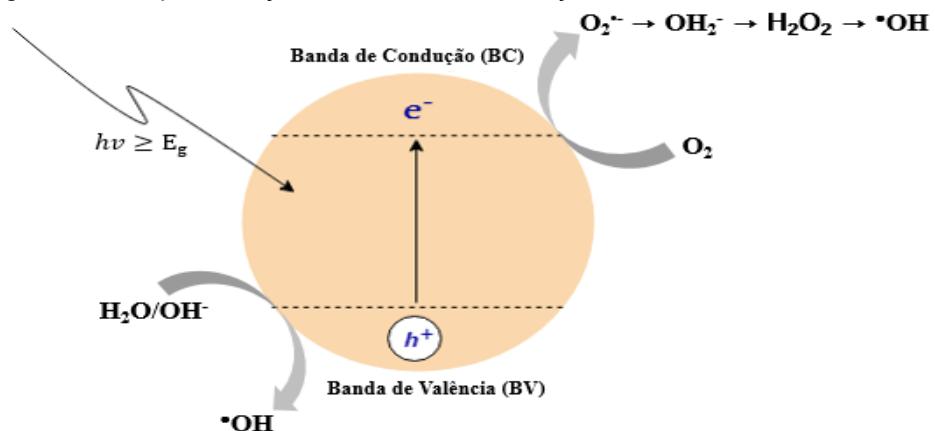


Fonte: Adaptado de Ong, Ng e Mohammad (2018).

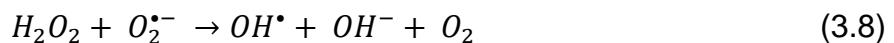
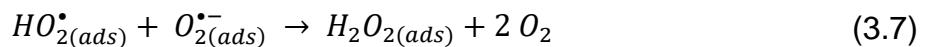
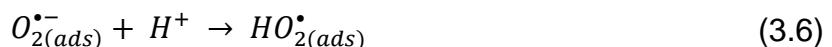
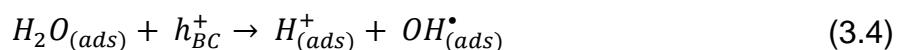
Em contrapartida, no mecanismo por via indireta o composto orgânico não se adsorve à superfície do photocatalisador, portanto sua degradação se dá por meio da reação com radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Esses radicais são considerados fortes agentes oxidantes, possuem elevado potencial de redução ($E^\ominus = 2,7 \text{ V}$) e alta reatividade, frente a outras espécies oxidantes (AJMAL *et al.*, 2014). O processo de geração *in situ* do

radical $\cdot\text{OH}$ é demonstrado na Figura 3.7 e, também, pela sequência de reações propostas pelas Equações 3.4 a 3.11.

Figura 3.7 - Representação o mecanismo de reação fotocatalítica via indireta.



Fonte: próprio autor.



Os buracos (h_{BC}^+) reagem com a água presente no meio, formando as espécies H^+ e $\cdot\text{OH}$ (Equação 3.4). Os radicais $\cdot\text{OH}$ podem atacar o composto orgânico ou se combinar para formar peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A Equação 3.5 representa a redução do oxigênio dissolvido no meio (O_2), gerando o radical aniónico superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), os quais reagem obtendo os radicais hidroperóxido (HO_2^\bullet) e, posteriormente, o peróxido de hidrogênio (Equações 3.6 e 3.7). Os radicais hidroxila podem ser, então, obtidos a partir da redução do H_2O_2 pelos elétrons fotogerados (Equação 3.9), pela

oxidação dos ânions hidroxila (Equação 3.10) e pela quebra homolítica do H₂O₂ adsorvido à superfície do photocatalisador (Equação 3.11) (PELIZZETTI; MINERO, 1993; RAUF; MEETANI; HISAINDEE, 2011)

Os radicais hidroxilas formados (ou até os radicais intermediários) reagem com o composto orgânico, degradando-o e levando à formação água e gás carbônico (CO₂); dando-se, assim, o processo de mineralização do composto recalcitrante (AJMAL *et al.*, 2014).

A eficiência da fotocatálise heterogênea depende de diferentes fatores: a concentração inicial do substrato (C₀), pH do meio reacional, a intensidade da radiação, a velocidade de agitação do sistema, o uso de receptores ou doadores de elétrons, a natureza do photocatalisador escolhido e sua concentração (WU; CHANG; CHERN, 2006; RAJAMANICKAM; SHANTHI, 2016).

3.2.1.1.1 Métodos de elucidação do mecanismo de reações photocatalíticas

Os supressores ou marcadores - como também são conhecidos, consistem em substâncias capazes de competir com o substrato orgânico pelas espécies reativas (oxidantes ou redutoras), oriundas da superfície do catalisador, potencializando ou impedindo a fotodegradação do substrato (RAUF & ASHRAF, 2009). Constituindo-se, assim, numa forma de elucidar os possíveis mecanismos reacionais da fotocatálise.

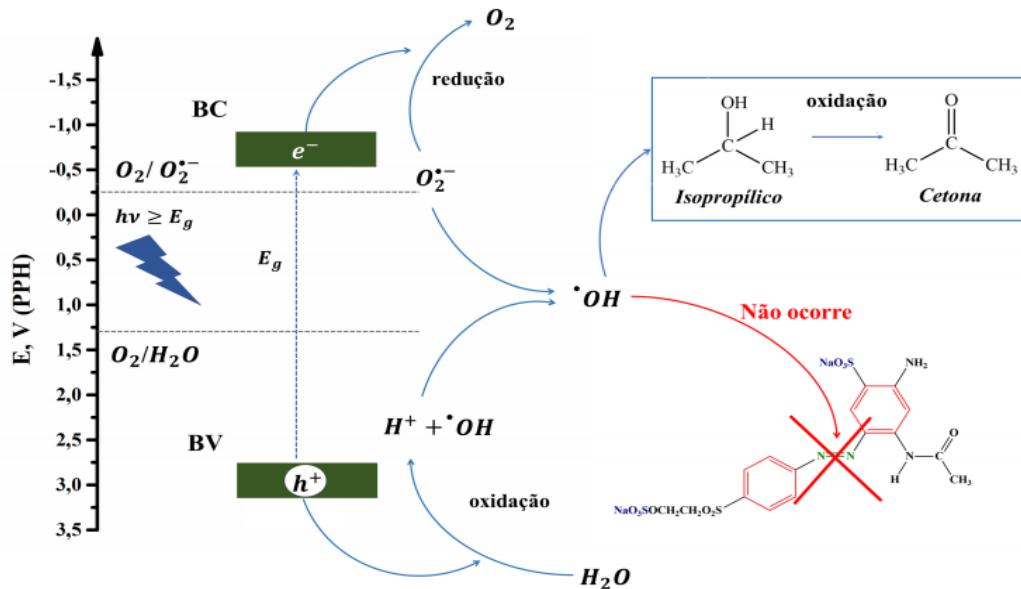
Conhecer o mecanismo por inteiro possibilita a identificação das espécies reativas mais importantes – o que contribui para o aperfeiçoamento do processo, seja pelo desenvolvimento de materiais com propriedades adequadas, condições reacionais, adição de espécies que favoreçam o processo ou eliminação de espécies interferentes (PELIZZETTI; MINERO, 1993).

3.2.1.1.1.1 Supressores de radicais •OH

Álcoois de cadeia curta vêm sendo utilizados como supressores de radicais •OH nas reações photocatalíticas para avaliar se o mecanismo de oxidação acontece via direta ou indireta; ou seja, pelos radicais •OH. Os radicais hidroxila possuem maior seletividade para reagir com o álcool adicionado ao meio, levando à total oxidação destes - o que resulta na formação de compostos carbonilados, como aldeídos e

cetonas (DIONÍZIO, 2018). O mecanismo de supressão de radicais $\cdot\text{OH}$ é representado na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico na presença do supressor de radicais $\cdot\text{OH}$.



Fonte: Dionízio (2018)

Mesmo que a oxidação direta de álcoois por buracos fotogerados seja possível, ela não é favorável pela baixa capacidade de adsorção destes álcoois à superfície dos catalisadores em meio aquoso (CHEN *et al.*, 2005).

Diversos trabalhos apresentam o álcool isopropílico e o metanol como eficientes sequestradores de $\cdot\text{OH}$, como os trabalhos desenvolvidos por Chen e Liu (2016) e Xu e colaboradores (2018).

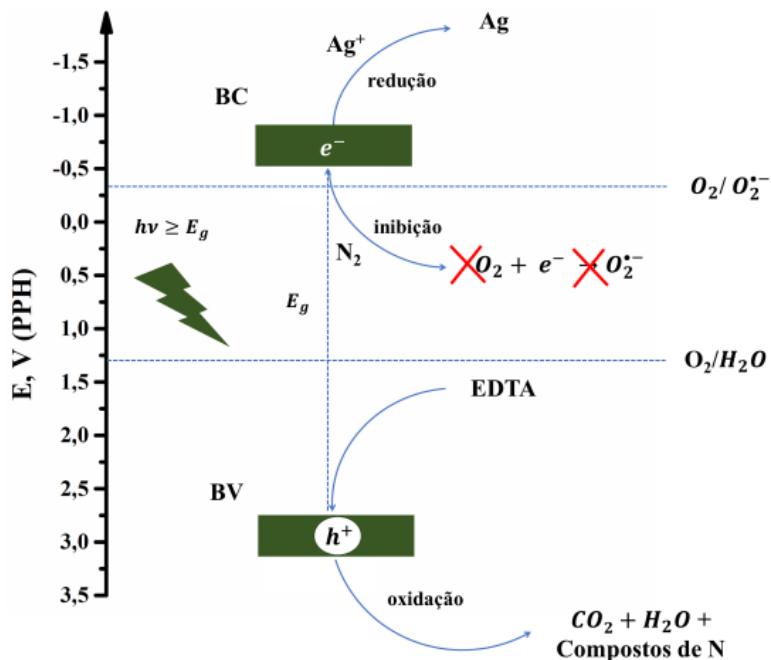
3.2.1.1.2 Supressores de buracos (h^+)

A participação da oxidação direta pelos buracos pode ser avaliada a partir da adição de compostos doadores de elétrons. Estes interagem, preferencialmente, em relação ao substrato com os buracos fotogerados na superfície do catalisador e, ao se adsorverem, doam elétrons, resultando na desativação do semicondutor.

O uso do EDTA como um eficiente doador de e^- tem sido reportado na literatura (CHACHVALVUTIKUL *et al.*, 2019). Dessa forma, o EDTA age como uma

armadilha de h^+ , sofrendo a oxidação ao invés das moléculas de H_2O (Equação 3.4), inibindo a formação do radical $\cdot OH$, como é apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 - Representação esquemática dos mecanismos de inibição da produção dos radicais $\cdot OH$ pela presença de supressores de h^+ ou e^- ou remoção do O_2 -dissolvido no meio.



Fonte: Dionízio (2018)

3.2.1.1.3 Supressores de elétrons (e^-)

A participação dos elétrons fotogerados é atribuída à sua capacidade de reduzir o $O_{2(g)}$ presente no meio reacional a radical superóxido (Equação 3.5). A recombinação desses elétrons com os buracos também pode acontecer, desativando o semicondutor e, com isso, o processo fotooxidativo é prejudicado.

Diversas espécies vem sendo reportadas como espécies supressoras de e^- , por exemplo: a utilização de íons Ag(I) e Cr(VI) (KALANTARY *et al.*, 2019; TEIXEIRA *et al.*, 2019). Além delas, outra forma de impedir a ocorrência da reação representada na Equação 3.5 seria a remoção do O_2 dissolvido no meio reacional. Ao remover o O_2 , a formação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) é inibida, podendo correlacionar com o trapeamento de e^- . Um dos métodos propostos para remoção do oxigênio dissolvido é o borbulhamento de $N_{2(g)}$ no meio reacional (ZHU *et al.*, 2013), como apresentado na Figura 3.9.

Também é relatado o uso da benzoquinona (BQ) como um supressor do radical superóxido, capaz de reagir com o radical segundo a Equação 3.12 (NÚÑEZ; CRUZ, 2018)



3.2.1.2 Aplicação do CaSnO₃ na fotocatálise

Vários óxidos à base de estanho – dentre eles, os estanatos de metais alcalinos terrosos - vêm sendo considerados eficientes photocatalisadores, pois apresentam uma larga energia de *band gap*: a banda de condução encontra-se em uma posição mais negativa do que o potencial de redução do hidrogênio e a posição da banda de valência é mais positiva do que o potencial de oxidação da maioria dos substratos orgânicos. (ZHONG *et al.*, 2016).

Zhang e colaboradores (2007) estudaram a atividade photocatalítica dos estanatos de metais alcalinos terrosos, sintetizados pela reação no estado sólido, na produção de hidrogênio com radiação UV. Os resultados mostraram que os valores de E_g, de energia de excitação transferida e a atividade photocatalítica apresentaram a seguinte ordem: CaSnO₃ > SrSnO₃ > BaSnO₃.

No estudo desenvolvido por Goméz-Solíz e colaboradores (2019), os estanatos de metais alcalinos terrosos, sintetizados via hidrotermal, foram utilizados como photocatalisadores nas reações de produção de H₂ e na fotoredução do 4-nitrofenol. Observou-se que o CaSnO₃ foi o que apresentou a maior atividade photocatalítica em ambas reações.

Wang e colaboradores (2014) realizaram testes com ácido tereftálico para indicar a capacidade de produção de radicais hidroxilas dos estanatos e, também, avaliram o desempenho destes na fotodegradação do corante alaranjado de metila. Dentre os estanatos, o CaSnO₃ foi o que se mostrou mais eficiente na geração de radicais •OH e, corroborando com esse resultado, apresentou melhor desempenho na fotodegradação do corante.

Santos (2017) sintetizou o CaSnO₃ dopado com Co²⁺, Cu²⁺ e Fe³⁺, aplicando-os como photocatalisadores na reação de fotodegradação do corante remazol amarelo ouro. Os testes de fotodegradação foram realizados em um reator sem agitação com 10 mg do catalisador para 15 mL da solução de RNL a 10 ppm. Em pH = 6, após 5

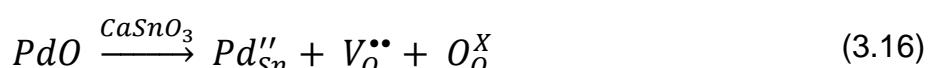
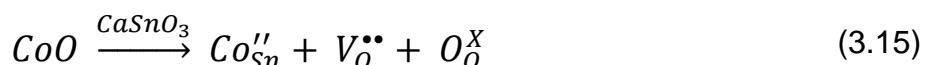
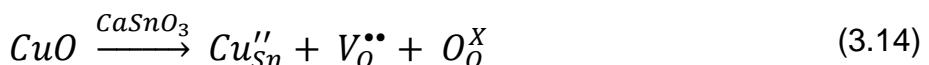
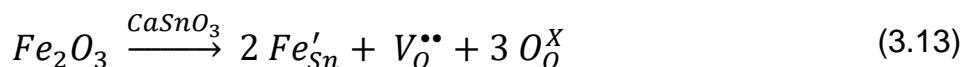
horas de reação, o catalisador CaSnO_3 puro foi o que alcançou maior taxa de degradação do corante; sendo esta de apenas 34%.

Outros trabalhos apresentam o CaSnO_3 como eficiente photocatalisador nas reações de fotodegradação de corantes, como: remazol amarelo ouro (LUCENA *et al.*, 2017), azul ácido 92 e marrom ácido 14 (MOSHTAGHI; GHOLAMREZAEI; NIASARI, 2017).

A dopagem, ou substituição parcial, dos cátions Ca^{2+} ou Sn^{4+} por íons de metais com estado de oxidação igual ou diferentes, resultam na formação de defeitos estruturais, tais como: defeitos catiônicos ou vacâncias de oxigênio - responsáveis por melhorar a atividade catalítica. Com o processo de dopagem pode haver o aumento na adsorção das espécies orgânicas na superfície do catalisador, aumento da condutividade elétrica e até uma separação eficiente dos pares e^-/h^+ fotogerados (WETCHAKUN; WETCHAKUN; SAKULSERMSUK, 2019).

Pode-se encontrar na literatura diversos trabalhos em que foi avaliada a influência da dopagem do CaSnO_3 com metais terras raras (Dy^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+}); principalmente, nas propriedades luminescente (PANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2014; CANIMOGLU *et al.*, 2015; GORDO *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2017).

A dopagem do estanato de cálcio com metais de transição é pouco reportada na literatura. A utilização desses metais (ferro, cobre, cobalto, entre outros), torna-se uma opção viável devido à abundância, fácil manipulação, preço acessível e à possibilidade da formação de vacâncias catiônicas ou aniônicas na estrutura perovskita. A formação das vacâncias após a dopagem com os metais de transição, estudadas nesse trabalho, pode ser visualizada a partir da notação de Kröger-Vink (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997), apresentada nas Equações 3.13 a 3.16.



4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DAS PEROVSKITAS PURAS E DOPADAS

As perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Cu^{2+} e Co^{2+}) e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$ foram sintetizadas pelo método *Pechini*-modificado, seguindo a metodologia adaptada da proposta pela literatura (LUCENA *et al.*, 2013; SANTOS, 2017). Na Tabela 4.1, são apresentados os reagentes utilizados para a síntese dos materiais em estudo.

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na síntese das perovskitas.

Reagente	Fórmula química	Procedência	PUREZA (%)
Ácido nítrico	HNO_3	Anidrol	70
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Cargill	99,5
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Isofar	99,5
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Vetec	30
Estanho metálico	$\text{Sn}_{(s)}$	Vetec	99
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	97
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,5
Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	98
Nitrato de Paládio	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98

Fonte: próprio autor.

As quantidades de cada um dos reagentes utilizados para a obtenção de 1,0 g de perovskita estão dispostas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Quantidade dos reagentes utilizados para síntese de 1 g das perovskitas

PEROVSKITAS					
Reagente	CaSnO ₃	Ca _{0,9} Sn _{0,9} Fe _{0,1} O ₃	Ca _{0,9} Sn _{0,9} Cu _{0,1} O ₃	Ca _{0,9} Sn _{0,9} Co _{0,1} O ₃	Ca _{0,99} Sn _{0,99} Pd _{0,01} O ₃
Sn (metálico)	0,5746 g	0,5437 g	0,5421 g	0,5425 g	0,5698 g
Ácido cítrico	5,5746 g	5,5735 g	5,5550 g	5,5730 g	5,5638 g
Etlenoglicol	3,7198 g	3,7166 g	3,7039 g	3,7150 g	3,7092 g
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1,178 g	1,1140g	1,1134 g	1,1145 g	1,169 g
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	-	0,2065 g	-	-	-
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	-	-	0,1237 g	-	-
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-	-	-	0,1510 g	-
Pd(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	-	-	-	-	0,0129 g

Fonte: próprio autor.

4.1.1 Síntese do CaSnO₃ puro

A preparação do estanato de cálcio (CaSnO₃) se deu da seguinte forma: em um bêquer, o estanho metálico (Sn_(s)) granulado foi adicionado a 100 mL de uma solução de HNO₃ (0,1 mol L⁻¹). Esse sistema foi mantido sob agitação e resfriamento por banho gelo. Após a completa dissolução do estanho, foi adicionado o nitrato de cálcio tetrahidratado (Ca(NO₃)₂.4H₂O), na proporção molar de 1:1 cálcio-estanho, e em seguida, o ácido cítrico, na proporção molar de 3:1 ácido cítrico-metal. O sistema permaneceu sob agitação e sua temperatura foi elevada até 60 °C. O pH da mistura reacional foi ajustado para um valor entre 3 e 4 por meio da adição de hidróxido de amônio (NH₄OH); possibilitando-se, assim, a quelação dos cátions (Ca²⁺ e Sn⁴⁺) pela desprotonação dos sítios do ácido cítrico. O sistema foi aquecido e ao atingir 70 °C, adicionou-se o etlenoglicol, na proporção molar de 60:40 ácido cítrico-etlenoglicol. Após a homogeneização do sistema, a temperatura foi elevada e mantida em 110 °C, de modo a promover a polimerização e a redução do volume da solução a 1/3 do volume inicial.

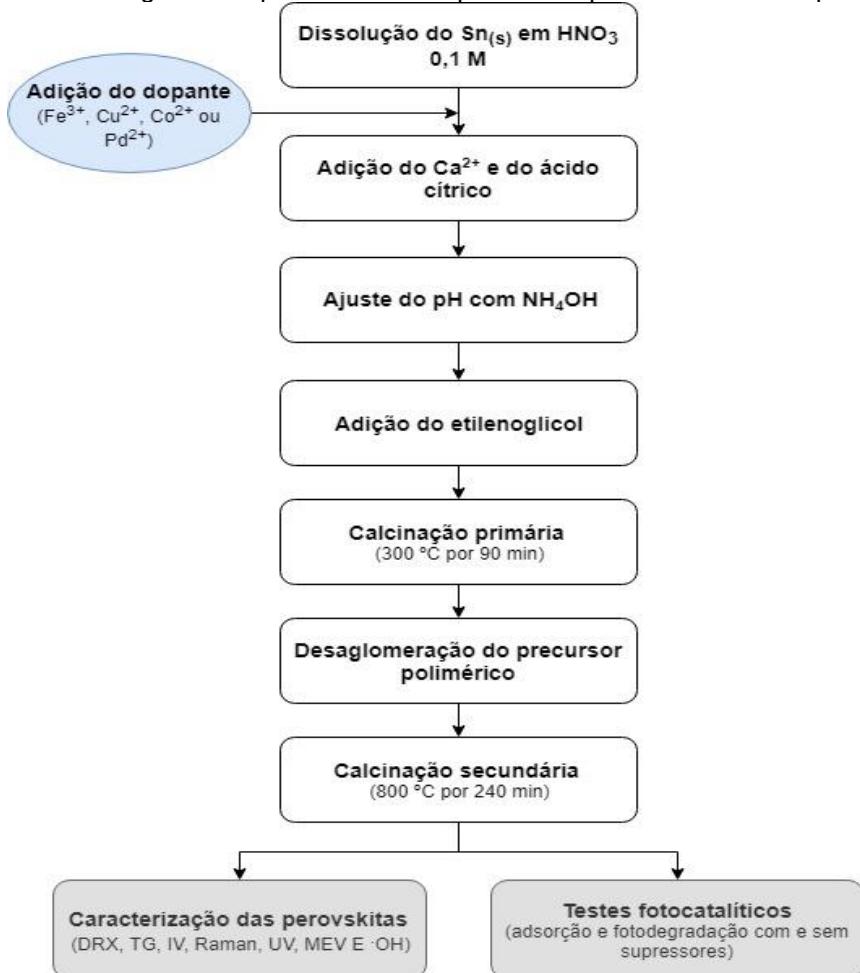
A resina polimérica obtida foi submetida a uma calcinação primária a 300 °C por 90 minutos, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O pó precursor foi desaglomerado com almofariz e pistilo, peneirado até obter uma granulometria de 200 mesh e submetido a uma calcinação secundária em atmosfera de ar a 800 °C por 240 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min, para formação da rede cristalina.

4.1.2 Síntese das perovskitas dopadas $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Cu^{2+} e Co^{2+}) e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$

Para a síntese do $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ (e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$, seguiu-se a mesma metodologia proposta para o CaSnO_3 . Porém, antes da adição do nitrato de cálcio, foram adicionados os nitratos metálicos dos respectivos dopantes, obedecendo a proporção de 10% em relação à quantidade de Sn^{4+} para os dopantes Fe^{3+} , Cu^{2+} e Co^{2+} ; enquanto que para o Pd^{2+} , essa proporção foi de 1%. E, em seguida, o ácido cítrico foi adicionado, mantendo o sistema sob agitação por 20 minutos para a total homogeneização.

Os materiais obtidos foram caracterizados por análise térmica (TG/DTA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O fluxograma do processo de síntese é apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental para a síntese das perovskitas.



Fonte: próprio autor.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Análise térmica (TG/DTA)

As medidas termogravimétricas foram obtidas a partir dos pós percussores das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}$, Cu^{2+} e Co^{2+}) e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$ pré calcinados a 300 °C por 600 minutos, em atmosfera oxidante (O_2) e foram realizadas em um analisador térmico (modelo DTG-60H, da Shimadzu), utilizando, aproximadamente, 10 mg dos pós percussores em cadinhos de alumina sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético, variando a temperatura entre 30-1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Essas análises foram realizadas no *Laboratório Interdisciplinar de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais* (LANANO) do Instituto Federal da Paraíba - IFPB.

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A análise de Difração de Raios-x (DRX) foi realizada a fim de identificar as fases cristalinas presentes e avaliar a organização a longo alcance dos materiais; bem como, verificar a influência das diferentes dopagens na formação da perovskita.

Os difratogramas de raios-X (DRX) das perovskitas foram registados a partir do pó à temperatura ambiente. Para essa análise, utilizou-se um difratômetro (da marca Shimadzu, modelo XRD 6000), utilizando-se uma voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e uma fonte de radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=0,15406$ Å). Os dados foram coletados na faixa 2θ de 10° - 80°, em passos de 0,02° e velocidade de 2°/min.

4.2.2.1 Largura a meia altura (FWHM)

A largura à meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) foi calculada através do software *Peak Fit*, utilizando-se gaussianas dos picos dos difratogramas de raios-X.

4.2.2.2 Parâmetros de rede

Os parâmetros de rede (a , b e c) das perovskitas foram calculados utilizando o programa *UnitCell*, a partir dos planos (0 2 0), (1 1 1), (1 2 1), (2 2 0), (0 2 2), (0 2 0), (1 4 1), (3 2 1), (1 2 3), (2 4 2) e (1 6 1) do CaSnO_3 (ICDD 031-0312).

4.2.2.3 Volume da célula (V) e tamanho de cristalitos (TC)

Para cada uma das perovskitas, foram determinados os valores de volume da célula unitária e o tamanho de cristalitos.

O volume da célula unitária (V) foi calculado a partir dos valores dos parâmetros de redes, obtidos pelo programa Rede 93, utilizando-se a Equação 4.1.

$$V = a \times b \times c \quad (4.1)$$

Os valores do tamanho de cristalitos (TC) foram obtidos a partir da equação de *Scherrer*, a qual é apresentada na Equação 4.2 (OGUNDARE *et al.*, 2019).

$$TC = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.2)$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada (0,15406 Å); θ é o ângulo de difração de Bragg; e β é o valor da largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso, sendo corrigido pela Equação 4.3 (OGUNDARE *et al.*, 2019).

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (4.3)$$

Sendo B , o FWHM da amostra; e b , o FWHM do padrão de quartzo.

4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

De modo a avaliar a ordem a curto alcance dos materiais, foram realizadas análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV). Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21. A varredura de transmitância foi feita na região entre 400 e 4000 cm⁻¹, utilizando-se pastilhas de KBr. Para a confecção das pastilhas, as amostras foram dispersas na proporção de 1:100 mg perovskitas:brometo de potássio (KBr). Em seguida, foram prensadas; resultando-se em pastilhas de 1,2 cm de diâmetro.

4.2.4 Espectroscopia Raman

A fim de avaliar a organização a curto alcance das estruturas cristalinas, foram realizadas análises de espectroscopia Raman. Os materiais foram analisados por um espectrofotômetro inVia, da Renishaw, utilizando-se um laser de Ar com potência de 20 mW e comprimento de onda de 518nm. Os espectros foram obtidos entre 100 e 1100 cm⁻¹ de deslocamento Raman com potência do laser em 100%.

4.2.5 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro (modelo UV-2550, da Shimadzu), no modo reflectância difusa, utilizando-se esfera de integração. Para análise das perovskitas, foram obtidas pastilhas contendo 20 mg da amostra e 1000 mg de sulfato de bário (BaSO₄). A janela de varredura de comprimento de onda utilizada foi de 190 a 800 nm.

A análise foi realizada no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

A partir dos espectros de absorbância obtidos, chegou-se aos valores de energia do *band gap*, utilizando-se o modelo de Tauc, Davis e Mott (Equação 4.4), corrigido pela função de Kubelka-Munk – $F(R_\infty)$ (Equação 4.5) (TAUC, 1968; DŽIMBEG-MALČIĆ; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ; ITRIĆ, 2011).

$$(h\nu \times F(R_\infty))^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4.4)$$

$$F(R_\infty) = k/s \quad (4.5)$$

Sendo h a constante de Planck; ν a frequência vibracional; A a constante de absorção; k o coeficiente de absorção; s o coeficiente de dispersão; e $n \frac{1}{2}$, admitindo uma transição de *band gap* direta permitida.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o intuito de se identificar as características morfológicas das perovskitas sintetizadas.

As imagens eletrônicas foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX 550, gerando ampliações de 1000 e 5000 vezes. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TECNOMAT), localizado no Centro de Tecnologia da UFPB.

4.2.7 Foto-hidroxilação do ácido tereftálico

A avaliação da produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), para cada uma das perovskitas, deu-se a partir da realização da reação de hidroxilação do ácido tereftálico sob irradiação UVC.

Os ensaios de foto-hidroxilação foram realizados em um reator *lab made*, com 3 lâmpadas para irradiação na região do ultravioleta C, com potência de 9 W. Utilizou-se 50 mL de solução de ácido tereftálico a 4×10^{-4} mol L⁻¹ em NaOH 2×10^{-3} mol L⁻¹ e 20 mg de catalisador, mantendo-se a agitação mecânica durante os 60 minutos de reação. Foram retiradas alíquotas em 15, 30 e 60 minutos de reação. Em seguida, essas alíquotas eram centrifugadas e diluídas até atingir a concentração de $1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ da solução resultante após o tempo de irradiação.

Os espectros de emissão das alíquotas foram obtidos em um espectrofluorímetro da Shimadzu, modelo RF-5301PC, com lâmpada de xenônio 150 W e excitação em 315 nm. Os dados foram coletados entre 316 e 550 nm. As leituras foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS

4.3.1 Atividade fotocatalítica das perovskitas

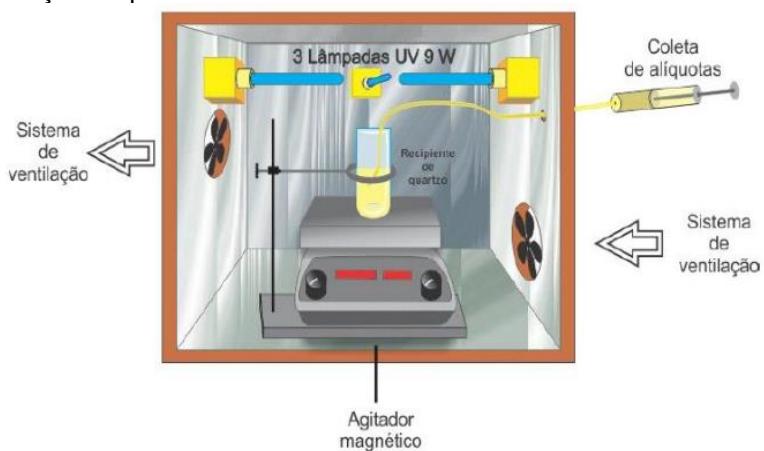
Neste trabalho, as perovskitas sintetizadas foram utilizadas na reação modelo de degradação do azo-corante remazol amarelo ouro (RNL), cedido pela *DyStar*, além da avaliação da participação das espécies reativas neste processo. Na Tabela 4.2 são apresentadas algumas informações do corante utilizado. Tabela 4.3 - Informações do corante remazol amarelo ouro (RNL).

Características do corante	
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₁₀ S ₃ Na ₂
Nomenclatura	Bis-sódio((4-(2-acetamido-4-amino-5-sulfonatofenil)diaznil)sufonil) estilsulfato
Massa molar (g/mol)	566,49
Registro CAS	90597-79-8/12220-08-5
Fórmula estrutural	
pK_a	3; 3,5; 6

Fonte: próprio autor.

O reator utilizado para a realização das reações de fotocatálise foi *lab made*, feito em madeira, de dimensão 50 cm x 50 cm x 50 cm e com seu interior revestido por folhas de alumínio para melhorar o espalhamento da radiação dentro do sistema. Reator equipado com ventoinhas para a circulação do ar e com três lâmpadas para irradiação na região ultravioleta C (254 nm), com potência de 9 W cada uma. As lâmpadas eram da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9W. O reator é representado, esquematicamente, na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Representação esquemática do reator *lab made* utilizado nos ensaios fotocatalíticos



Fonte: Silva (2018)

Para as reações de fotocatálise, utilizou-se um recipiente de quartzo com capacidade de 150 mL e 4,5 cm de diâmetro interno. Neste recipiente, foram adicionados 100 mL da solução do corante na concentração de 10 mg L⁻¹ e 66,7 mg do catalisador. O sistema foi mantido sob agitação de 900 RPM durante os 360 minutos de reação. As coletas de alíquotas com volume de 5 mL eram feitas a cada 30 min, estas foram submetidas à centrifugação em 5000 RPM por 10 minutos para a eliminação do catalisador.

Após o tratamento, as alíquotas foram analisadas em um espectrofotômetro na região do ultravioleta e visível, marca Shimadzu, modelo UV-2550, com cubetas de quartzo e tendo como padrão a água destilada. O espectro de absorbância foi realizado na faixa de 190 a 900 nm. Os percentuais de descoloração foram quantificados avaliando-se a banda de absorção na região de 411 nm, relacionada com a ligação N=N (ligação azo) do corante RNL.

Partindo-se de soluções com concentrações conhecidas do corante RNL, foi feita uma curva de calibração com a finalidade de auxiliar na determinação dos valores de degradação do corante, segundo a Equação 4.6

$$Degradção (\%) = 100 - \left(\frac{C}{C_o} \times 100 \right) \quad (4.6)$$

Onde, C é a concentração da solução (mg L⁻¹) após a fotocatálise; e C_o , a concentração inicial da solução de corante (mg L⁻¹).

Para cada um dos catalisadores, foram realizados testes de adsorção, seguindo-se a mesma metodologia dos ensaios de fotocatálise. Porém, sem a presença das lâmpadas de irradiação na região do UVC.

4.3.2 Teste de adsorção

A fim de avaliar a capacidade de adsorção do corante RNL na superfície dos fotocatalisadores, foram realizados testes de adsorção em condições semelhantes às dos testes de fotodegradação (massa do fotocatalisador, tempo reacional, agitação, concentração e volume da solução do corante) sem a irradiação do sistema pela radiação UVC.

As alíquotas retiradas a cada 30 min de reação foram analisadas por um espectrofotômetro (marca Shimadzu, modelo UV-2550, com cubetas de quartzo) na

região do ultravioleta e visível ; tendo-se como padrão a água destilada e se avaliando a banda de absorção na região de 411 nm, relacionada com a ligação N=N (ligação azo) do corante RNL.

4.3.3 Avaliação da participação de espécies reativas

Com a motivação de avaliar a participação de espécies reativas, testes de fotocatálise foram realizados na presença de marcadores capazes de interagir com espécies reativas, inibindo a participação dessas espécies na fotodegradação do corante. Para a realização dos testes, seguiu-se a mesma metodologia e condições propostas anteriormente.

4.3.3.1 Avaliação da participação de buracos (h^+)

A participação dos buracos na oxidação direta da molécula do corante foi avaliada a partir da incorporação do EDTA no meio reacional. Assim, antes de cada ensaio, eram adicionados 7,2 mg de EDTA à 100ml da solução de corante a 10 mg L^{-1} , obtendo-se uma solução com concentração de $2,46 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

4.3.3.2 Avaliação da participação de elétrons (e^-)

Para esta avaliação, utilizou-se um método indireto a partir da utilização de um supressor do radical O_2^- ; uma vez que, este radical é formado a partir da liberação de elétrons no meio reacional, de acordo com a Equação 3.5

Os ensaios de avaliação da participação do radical foram realizados nas condições padrões; porém, com borbulhamento de N_2 ($1 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) durante todo o tempo reacional, removendo-se o O_2 dissolvido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE

A metodologia de síntese utilizada neste trabalho sofreu uma otimização na etapa de calcinação, uma vez que na metodologia proposta por LUCENA *et al.* (2013) realizava-se uma calcinação do pó precursor em atmosfera rica em oxigênio, antes da calcinação em atmosfera de ar, cuja finalidade era eliminar a matéria orgânica residual do processo de síntese.

Dessa forma, o pó precursor foi submetido a duas rotas distintas de calcinação. Em uma delas, o pó precursor foi calcinado apenas em atmosfera de ar a 800 °C por 240 minutos e na outra, primeiramente, o pó foi calcinado em atmosfera rica em O₂ a 300 °C por 600 minutos, com taxa de aquecimento de 1°C/min e fluxo de O₂ de 1,5 L⁻¹ min⁻¹ para, em seguida, ser submetido à calcinação em atmosfera de ar. As perovskitas obtidas em ambas as rotas foram caracterizadas por difração de raios-X e espectroscopia Raman e, então, comparadas. Assim, assumiu-se que a rota de síntese mais viável seria a que possuía apenas uma calcinação em atmosfera de ar, uma vez que esta rota resultou em perovskitas com menos fases secundárias, além de ter um menor custo e tempo de síntese. Os resultados obtidos nas análises para as perovskitas calcinadas em atmosfera oxidante estão contidos no Apêndice I.

Na Figura 5.1 são apresentados os estanatos sintetizados pelo método *Pechini*-modificado, utilizando-se a rota de calcinação escolhida (800 °C por 240 min).

Figura 5.1 - Estanatos de cálcio sintetizados pelo método *Pechini*-modificado a 800 °C por 240 min.



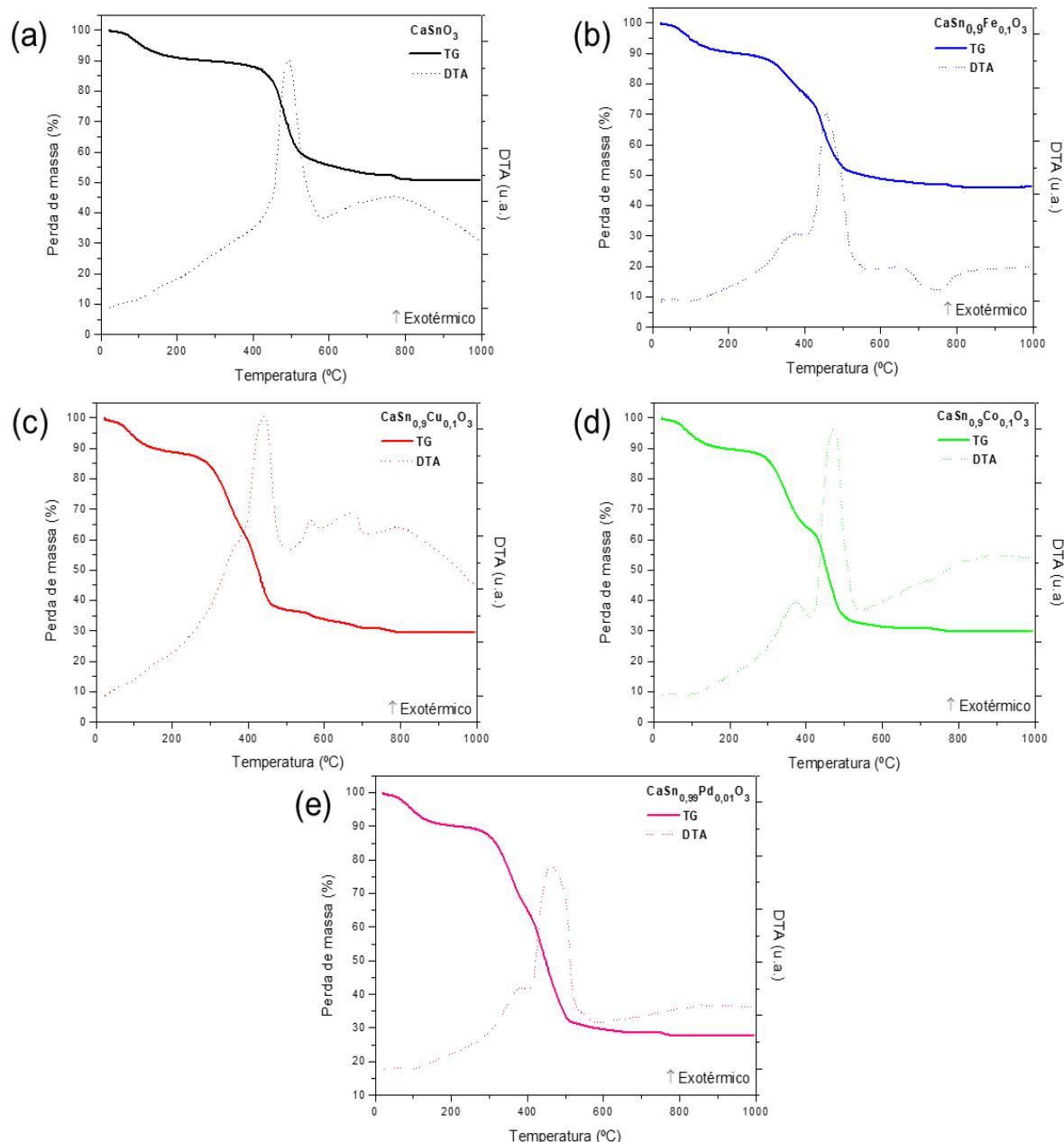
Fonte: próprio autor.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA)

A análise termogravimétrica (TG) e a térmica diferencial (DTA) foram realizadas simultaneamente para a avaliação da decomposição térmica e a estabilidade dos pós precursores.

As curvas TG e DTA obtidas dos pós precursores dos estanatos, calcinados a 300 °C/900 min, são apresentadas na Figura 5.2. Já os percentuais de perda de massa para cada evento térmico são apresentados na Tabela 5.1.

Figura 5.2 - Curvas de perda de massa (TG) e DTA obtidas dos pós precursores das amostras a) CaSnO_3 , b) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, c) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, d) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e e) $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

Tabela 5.1 - Perda de massa dos pós precursores dos estanatos.

Amostras	Etapas	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura do pico de DTA (°C)
CaSnO₃	1	25 – 200	10	79
	2	200 – 600	35	490
	3	600 – 1000	5	772
CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O₃	1	22 – 165	10	77
	2	165 – 575	40	370 / 454
	3	575 – 1000	5	743
CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O₃	1	25 – 127	12	80
	2	127 – 536	52	362 / 440
	3	536 – 1000	6	563 / 663 / 797
CaSn_{0,9}Co_{0,1}O₃	1	23 – 130	8	81
	2	130 – 532	59	372 / 473
	3	532 – 1000	3	815
CaSn_{0,99}Pd_{0,01}O₃	1	22 – 150	9	78
	2	150 – 605	61	381 / 462
	3	605 – 1000	2	820

Fonte: próprio autor.

Analizando-se as curvas TG/DTA, observa-se que a decomposição de todos os pós precursores acontece em três etapas. A primeira etapa de decomposição é decorrente da desidratação e eliminação de gases adsorvidos na superfície dos precursores. Esta etapa associa-se a um pico endotérmico nas curvas de DTA. A segunda etapa (exotérmica) ocorre em temperaturas medianas e está relacionada com a combustão da matéria orgânica presente, acarretando a formação de CO, CO₂ e H₂O e sendo essa etapa a que apresenta maior perda de massa. A terceira etapa está associada à eliminação lenta de material residual e da decomposição de carbonatos (STANULIS *et al.*, 2012).

A grande quantidade de matéria orgânica eliminada é característica da metodologia de síntese utilizada, uma vez que são utilizados o ácido cítrico e o etilenoglicol na formação da resina polimérica. Ocorre também um favorecimento da formação de carbonatos, principalmente, pela presença de metais alcalino-terrosos.

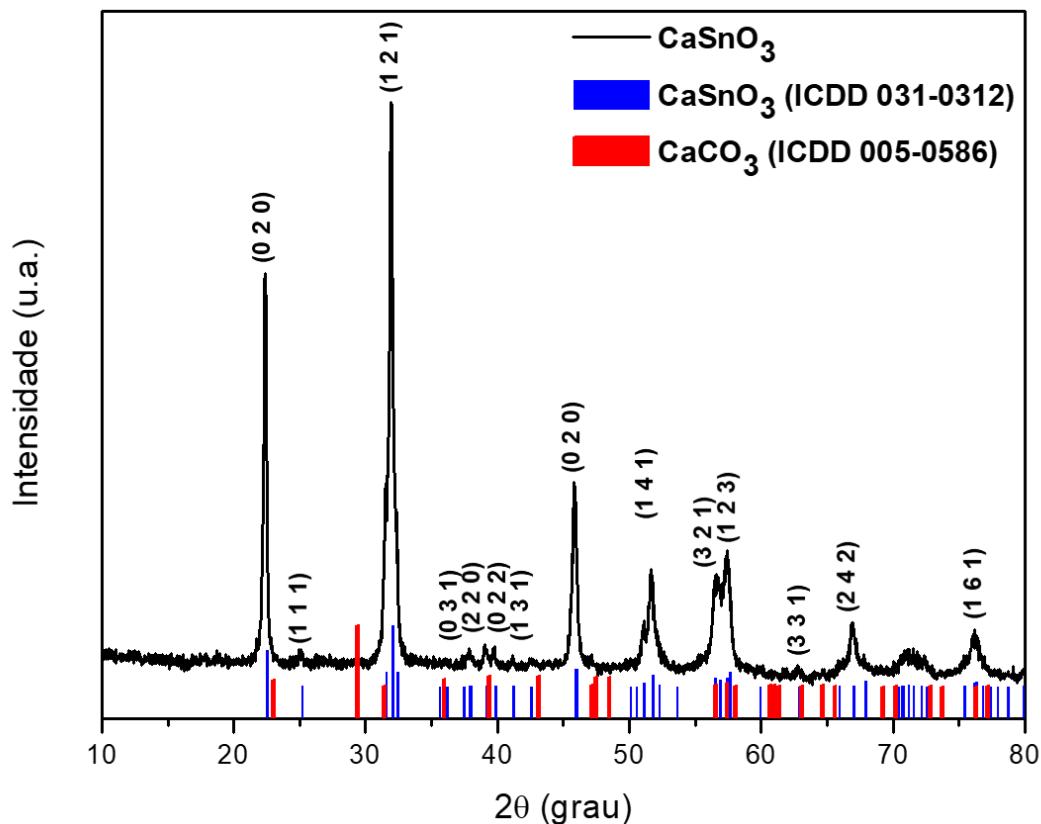
A forma e a posição do pico exotérmico mais intenso são influenciadas pela presença dos dopantes. Analisando-se as temperaturas de pico na DTA, referente a 2º e 3º etapa, observa-se que houve um deslocamento nas amostras $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$, em relação ao CaSnO_3 não dopado. Este comportamento pode estar relacionado com a formação de diferentes citratos metálicos, resultando em diferentes energias de decomposição. Além disso, a sobreposição de picos para as amostras dopadas é um indicativo de que a matéria orgânica não é totalmente eliminada em um único evento (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Na curva DTA da amostra $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ (Figura. 5.2b) observa-se a presença de um pico endotérmico situado em 743ºC com pequena perda de massa. Esse evento pode ser decorrente da redução das espécies de ferro Fe^{3+} a Fe^{2+} (MURAISHI *et al.*, 1981). A curva DTA da amostra $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ apresenta picos exotérmicos sobrepostos na terceira etapa de decomposição. A presença desses picos pode ser decorrente da redução do Cu^{2+} (MELO *et al.*, 2011).

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A partir dos difratogramas obtidos, pode-se avaliar a cristalinidade e a ordem a longo alcance dos materiais sintetizados. Na Figura 5.3, apresenta-se o difratograma obtido para o CaSnO_3 calcinado a 800°C e a indexação dos picos de difração, conforme a ficha cristalográfica de referência ICDD 031-0312 do estanato de cálcio ortorrômbico.

Figura 5.3 - Difratograma de raios-X do CaSnO_3 .

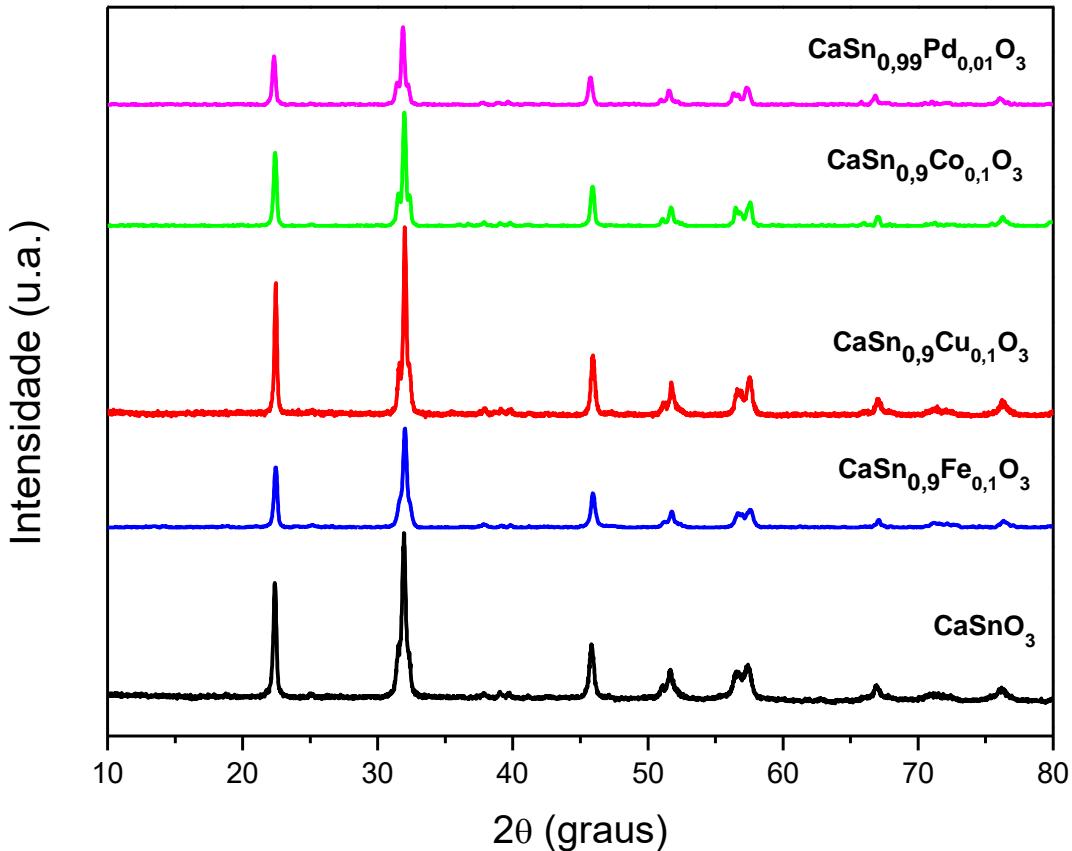


Fonte: próprio autor.

Por meio do difratograma do estanato de cálcio sintetizado, foi possível a identificação de uma única fase cristalina, a perovskita ortorrômbica CaSnO_3 ; não apresentando correspondência de picos com o carbonato de cálcio (CaCO_3) - o qual é uma fase secundária bastante comum para esse tipo de material.

Na Figura 5.4, são apresentados os difratogramas das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método *Pechini* modificado e calcinadas a 800°C.

Figura 5.4 - Difratogramas de raios-X das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$.

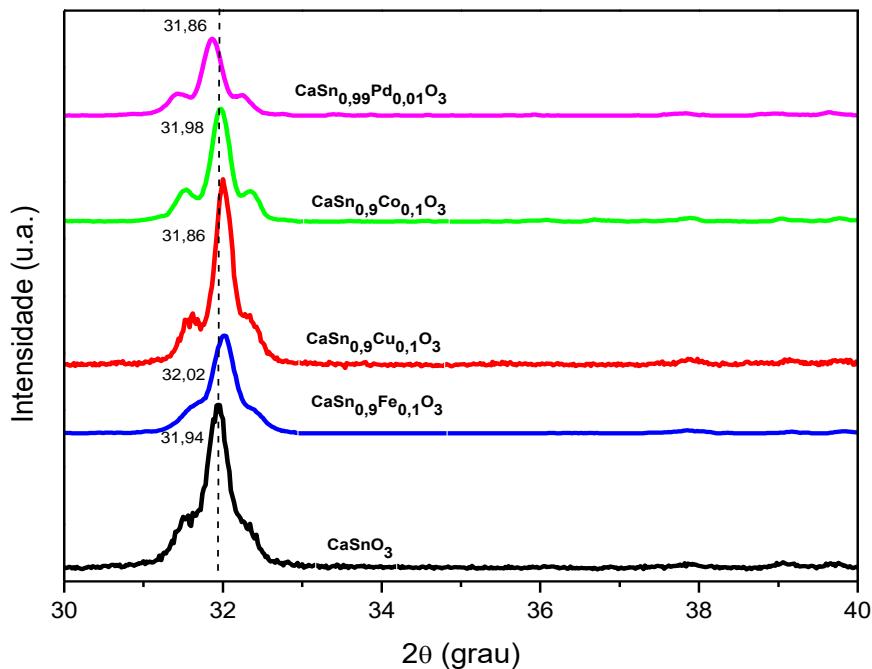


Fonte: próprio autor.

Após a dopagem com os metais de transição, os difratogramas apresentaram o mesmo perfil de picos para o CaSnO_3 puro na fase ortorrômbica e não foram observados picos referentes a óxidos dos metais dopantes; indicando, assim, uma possível incorporação total destes na rede cristalina da perovskita.

Ampliando-se a região entre 30° e 40° , como apresenta a Figura 5.5, observa-se um deslocamento dos ângulos de Bragg em relação ao plano (1 2 1) do CaSnO_3 . Esse fenômeno pode ser um indicativo da substituição do Ca^{2+} e/ou Sn^{4+} pelos metais de transição. Os deslocamentos mais acentuados podem ser observados nas amostras em que foram incorporados os íons de Fe^{3+} e Pd^{2+} .

Figura 5.5 - Região entre 30º e 40º dos difratogramas de raios-X das perovskitas sintetizadas.



Fonte: próprio autor.

O mesmo comportamento de deslocamento foi reportado por Oliveira e colaboradores (2013) que, ao sintetizarem o estanato $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, observaram o deslocamento dos ângulos de Bragg para valores maiores de 2θ , na medida em que a concentração de Ti^{4+} aumentava na solução sólida. Santos (2017) também observou esse fenômeno ao dopar o estanato de cálcio com Fe^{3+} , Co^{2+} e Cu^{2+} .

Com o conjunto de difratogramas das perovskitas sintetizadas, foram calculados os parâmetros de rede em função da introdução dos metais dopantes na estrutura. Os cálculos foram realizados utilizando o programa *UnitCell*, tendo como dados de entrada, os planos $(h\ k\ l)$ citados na metodologia e seus respectivos valores experimentais de 2θ . Após a obtenção dos valores dos parâmetros de rede, calculou-se o volume da célula unitária pela Equação 4.1. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.2

Tabela 5.2 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$ calculados pelo software *UnitCell*.

Amostras	Parâmetros de rede (Å)			Volume da célula (Å ³)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CaSnO₃ Padrão*	5,6615	7,8825	5,5162	246,2
CaSnO₃	5,8456	7,4847	5,6985	249,3
CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O₃	5,8231	7,4828	5,6778	247,4
CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O₃	5,8313	7,4793	5,6845	247,9
CaSn_{0,9}Co_{0,1}O₃	5,8324	7,4847	5,6273	245,6
CaSn_{0,99}Pd_{0,01}O₃	5,8543	7,5017	5,7049	250,5

* Ficha cristalográfica ICDD 031-0312

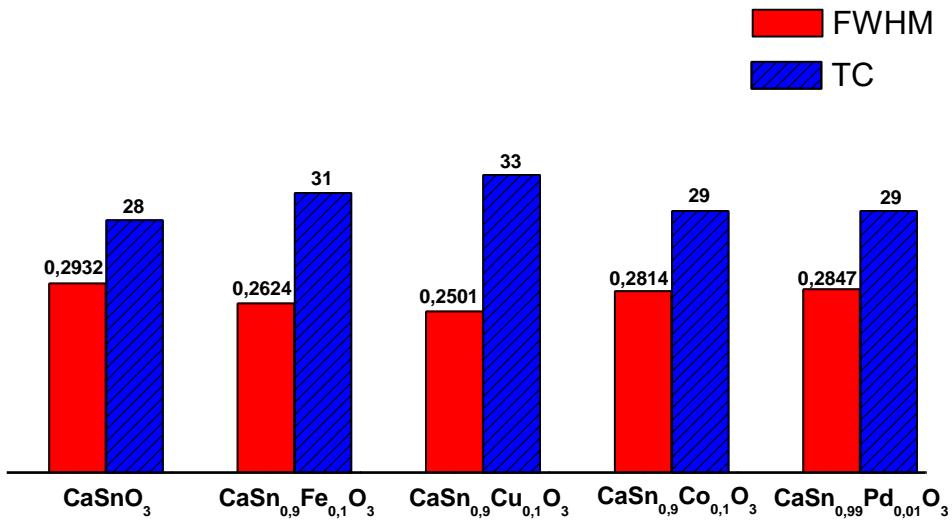
Fonte: próprio autor.

Observa-se que os valores dos parâmetros de rede do CaSnO_3 sintetizado sofreram um aumento em relação aos valores do CaSnO_3 padrão (ICDD 031-0312) e, consequentemente, o volume da célula. Avaliando-se a introdução dos metais dopantes, percebe-se que a dopagem transição não leva a modificações consideráveis dos parâmetros de rede quando comparados ao CaSnO_3 puro.

Analizando-se os volumes da célula unitária, percebe-se uma tendência de compressão quando esta é dopada com os metais Fe^{3+} , Cu^{2+} e Co^{2+} - podendo estar relacionada ao deslocamento dos ângulos de Bragg para valores maiores após o processo de dopagem. Tal comportamento pode ser explicado pelo maior caráter iônico dos metais dopantes, facilitando a entrada deste na célula unitária e aumentando o fator de empacotamento (GANGULY *et al.*, 1993).

Para a avaliação da ordem a longo alcance e do tamanho de cristalito (TC) das perovskitas, calculou-se a largura à meia altura (FWHM), a partir da deconvolução dos picos referentes ao plano (1 2 1), localizados em $2\theta \approx 32^\circ$. Utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 4.2) e a correção da largura à meia altura (Equação 4.3), foram obtidos os valores apresentados na Figura 5.6.

Figura 5.6 - Valores da largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (TC) das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

A partir da equação de Scherrer (Equação 4.2), observa-se que o TC é inversamente proporcional à largura à meia altura. Assim, os resultados obtidos são coerentes com essa afirmação.

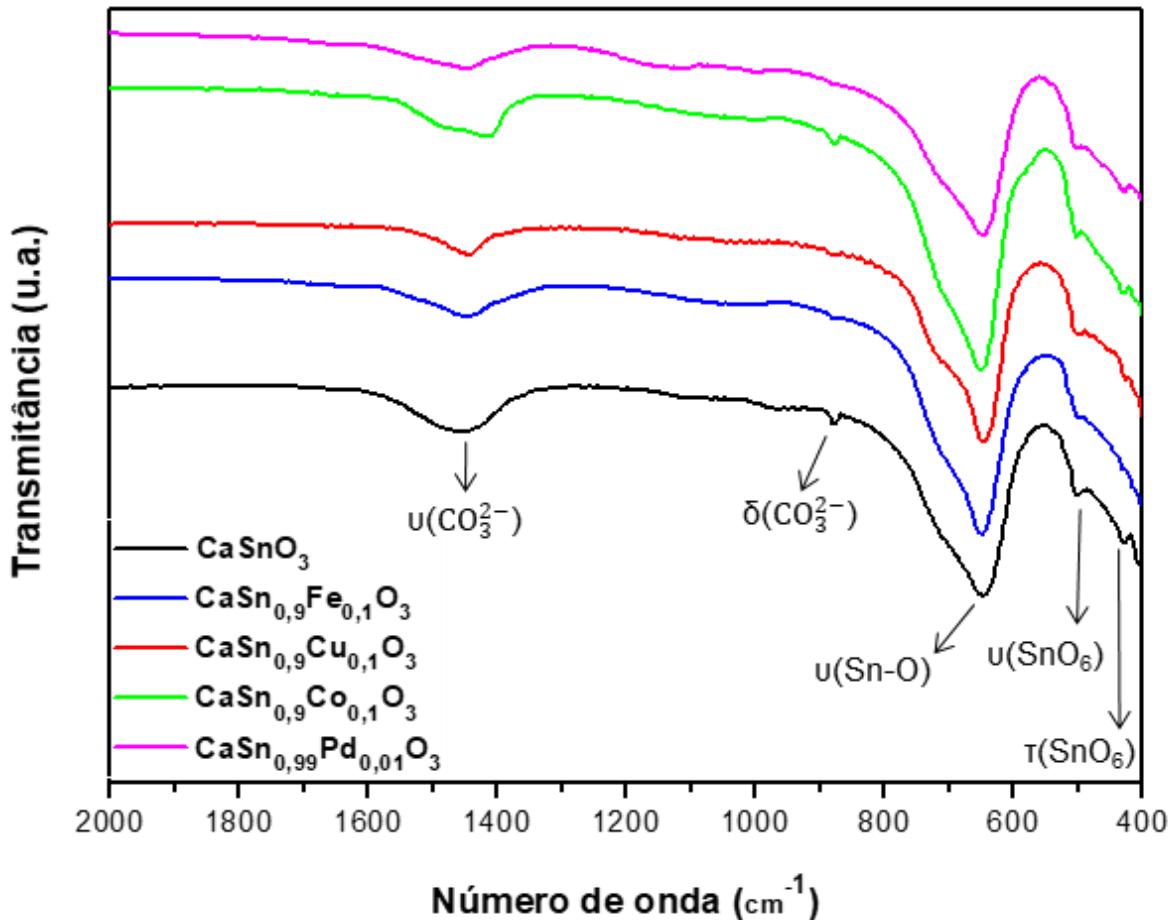
Avaliando-se a influência do dopante na organização a longo alcance dos materiais, percebeu-se que as amostras sofreram um decréscimo nos valores da largura à meia altura e aumento nos tamanhos de cristalito. Porém, sendo a variação desses valores muito pequena. Dentre os estanatos dopados, o $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ foi o que apresentou maior cristalinidade frente ao estanato puro e maior tendência de organização a longo alcance a partir da comparação das intensidades e definição dos picos nos difratogramas apresentados nas Figuras 5.4, bem como os valores de FWHM e TC.

5.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

A literatura reporta que o estanato de cálcio com estrutura ortorrômbica possui 25 modos ativos no infravermelho - cuja representação irreduzível é dada por $\Gamma_{\text{IV}} = 9\text{B}_{1\text{u}} + 7\text{B}_{2\text{u}} + 9\text{B}_{3\text{u}}$. As vibrações características dos estanatos (SO_3^{2-}) produzem bandas com alta intensidade no infravermelho na região de $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (ZHENG *et al.*, 2012; MAUL *et al.*, 2015).

Na Figura 5.7, são apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho das perovskitas sintetizadas.

Figura 5.7 - Espectro do IV para as amostras CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor

As atribuições dos modos vibracionais presentes nos espectros na região do infravermelho são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.3 - Atribuições das bandas dos espectros do infravermelho das perovskitas

Amostras	Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
CaSnO₃	1450	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$ Estiramento assimétrico do CO ₃ ²⁻
	877	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$ Flexão fora do plano do CO ₃ ²⁻
	646	$\nu(\text{Sn-O})$ Estiramento simétrico Sn-O-Sn
	501	$\nu(\text{SnO}_6)$ Estiramento simétrico do octaedro SnO ₆
	428	$\tau(\text{SnO}_6)$ Torção do octaedro SnO ₆
CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O₃	1450	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$ Estiramento assimétrico do CO ₃ ²⁻
	875	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$ Flexão fora do plano do CO ₃ ²⁻
	650	$\nu(\text{Sn-O})$ Estiramento simétrico Sn-O-Sn
	501	$\nu(\text{SnO}_6)$ Estiramento simétrico do octaedro SnO ₆
	426	$\tau(\text{SnO}_6)$ Torção do octaedro SnO ₆
CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O₃	1444	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$ Estiramento assimétrico do CO ₃ ²⁻
	875	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$ Flexão fora do plano do CO ₃ ²⁻
	646	$\nu(\text{Sn-O})$ Estiramento simétrico Sn-O-Sn
	501	$\nu(\text{SnO}_6)$ Estiramento simétrico do octaedro SnO ₆
	424	$\tau(\text{SnO}_6)$ Torção do octaedro SnO ₆
CaSn_{0,9}Co_{0,1}O₃	1421	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$ Estiramento assimétrico do CO ₃ ²⁻
	877	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$ Flexão fora do plano do CO ₃ ²⁻
	650	$\nu(\text{Sn-O})$ Estiramento simétrico Sn-O-Sn
	501	$\nu(\text{SnO}_6)$ Estiramento simétrico do octaedro SnO ₆
	428	$\tau(\text{SnO}_6)$ Torção do octaedro SnO ₆
CaSn_{0,99}Pd_{0,01}O₃	1451	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$ Estiramento assimétrico do CO ₃ ²⁻
	877	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$ Flexão fora do plano do CO ₃ ²⁻
	646	$\nu(\text{Sn-O})$ Estiramento simétrico Sn-O-Sn
	501	$\nu(\text{SnO}_6)$ Estiramento simétrico do octaedro SnO ₆
	430	$\tau(\text{SnO}_6)$ Torção do octaedro SnO ₆

* ν = estiramento, δ = deformação, τ = movimento torcional.

Fonte: próprio autor.

Os espectros do IV de todas as amostras mostram duas bandas relacionadas às vibrações dos grupos carbonatos. A banda referente ao estiramento assimétrico dos grupos carbonatos – $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ – encontra-se posicionada em torno de 1450 cm^{-1} (ANDOULSI; HORCHANI-NAIFER; FÉRID, 2012), a qual sofre pequeno deslocamento para as amostras dopadas com cobre e cobalto. A segunda banda – $\delta(\text{CO}_3^{2-})$ – localiza-se em 875 cm^{-1} , é decorrente da flexão fora do plano dos carbonatos (BERBENNI *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2016) e apresenta uma baixa intensidade. Ambas as bandas podem ser visualizadas com maior intensidade nas amostras CaSnO_3 e $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$. A presença das bandas de vibração dos carbonatos é uma característica da metodologia de síntese empregada no presente trabalho, indicando a formação de carbonatos derivados dos citratos metálicos (ALVES *et al.*, 2007).

A banda atribuída às vibrações do estiramento simétrico ($\nu(\text{Sn-O})$) das ligações de Sn–O–Sn aparece em torno de 646 cm^{-1} e não sofre deslocamento significativo com o processo de dopagem. Uma maior ordem a curto alcance pode ser identificada quando esta banda apresenta elevada intensidade e definição (ZHENG *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2013).

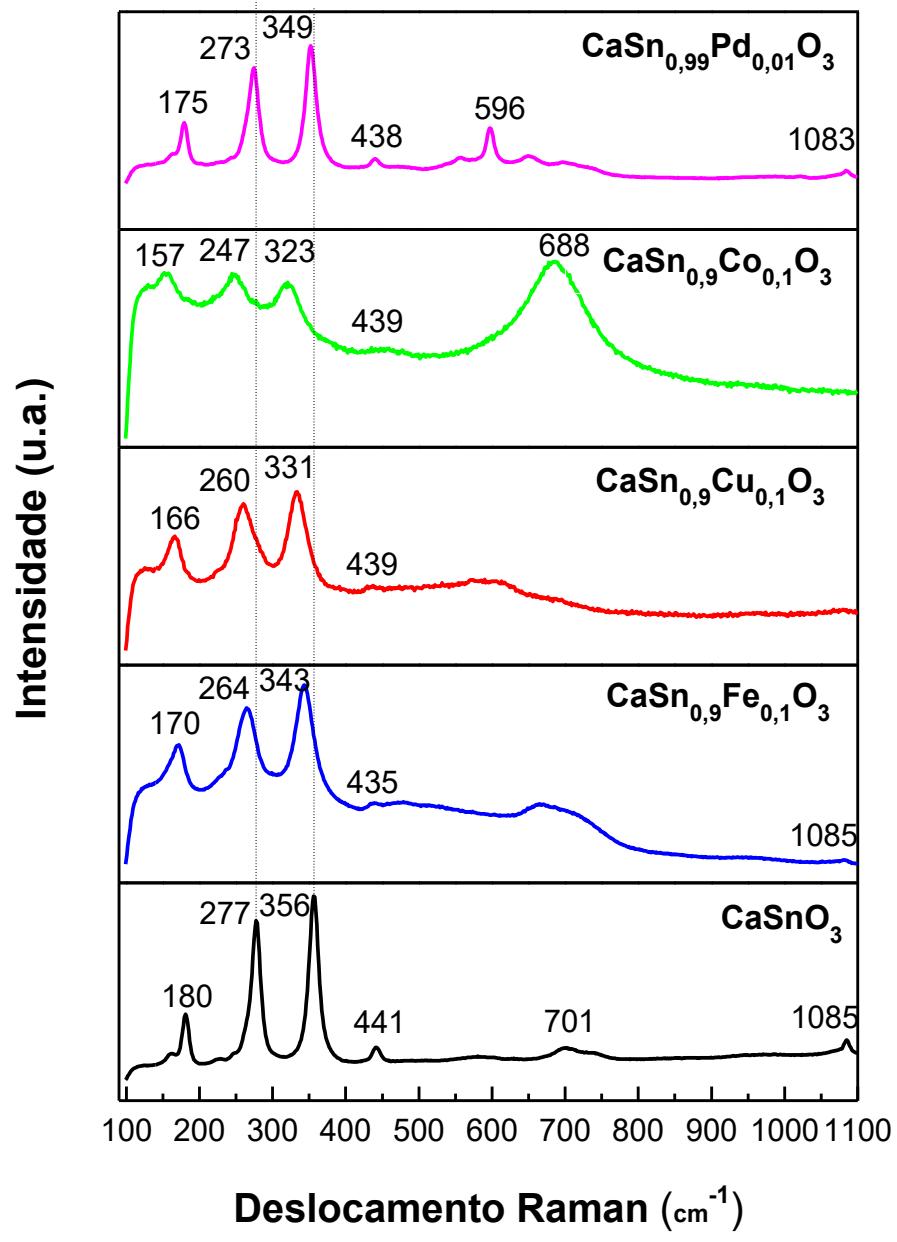
As vibrações dos octaedros SnO_6 podem ser observadas na região de menores comprimentos de onda, sendo a banda em 501 cm^{-1} decorrente do estiramento simétricos ($\nu(\text{SnO}_6)$) e a em torno de 430 cm^{-1} referente aos movimentos torcionais ($\tau(\text{SnO}_6)$) desses octaedros (BICHARA *et al.*, 2012; AL-HYDARY; AL-MOHANA; AL-MARZOOQEE, 2018; TEIXEIRA *et al.*, 2019). Todas as amostras apresentam um mesmo perfil de espectro, permanecendo com as mesmas posições mesmo após o processo de dopagem com os diferentes metais.

5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

De acordo com a literatura, o CaSnO_3 com estrutura ortorrômbica apresenta 24 modos ativos no Raman com representação $\Gamma_R = 7\text{A}_g + 5\text{B}_{1g} + 7\text{B}_{2g} + 5\text{B}_{3g}$: dois modos de alongamento octaédrico simétrico, seis modos rotacionais octaédricos, quatro modos antissimétricos e os doze modos restantes estão relacionados aos cátions Ca^{2+} (SUMITHRA; JAYA, 2018).

Os espectros Raman das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$ obtidas pelo método Pechini-modificado são apresentados na Figura 5.8

Figura 5.8 - Espectro Raman das amostras CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

Os valores da largura do pico à meia altura (FWHM) foram calculados a partir da deconvolução da banda referente as vibrações de O-Sn-O posicionadas em torno de $320\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ e são apresentados na Tabela 5.4. As gaussianas geradas nessas deconvoluções são apresentadas no Apêndice III.

Tabela 5.4 - Valores da largura do pico a meia altura (FWHM) da manda localizada em torno de 350 cm^{-1} .

Amostras	FWHM*
CaSnO_3	14,3
$\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	25,6
$\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$	25,5
$\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$	30,9
$\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$	24,3

Fonte: próprio autor.

No espectro do CaSnO_3 , as bandas de maior intensidade estão localizadas no início do espectro em 180, 277 e 356 cm^{-1} . A primeira é resultante das vibrações de Ca-SnO_3 e as outras duas referem-se às vibrações O–Sn–O (LUCENA *et al.*, 2014). O modo presente em 441 cm^{-1} é decorrente das vibrações torcionais de SnO_3 e em 701 cm^{-1} pelo estiramento simétrico Sn–O. A presença da banda em 1085 é atribuída à vibração dos grupos carbonatos Ca-CO₃ (ALVES *et al.*, 2009; PANG *et al.*, 2011).

A dopagem com os metais promoveu uma modificação no perfil dos espectros Raman do estanato. De acordo com a Figura 5.6, os modos vibracionais com maior intensidade do CaSnO_3 puro (180, 277 e 356 cm^{-1}) sofreram deslocamento para regiões de mais baixas frequências nas amostras dopadas.

O surgimento de um modo vibracional com intensidade significativa para as amostras $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$ em 590 cm^{-1} , referente aos movimentos torcionais de SnO_3 , pode ser atribuído a uma maior contribuição dos movimentos do oxigênio, resultantes da formação de vacâncias e/ou defeitos estruturais no material (SANTOS, 2017). Dentre as amostras dopadas, o modo referente à vibração do carbonato de cálcio pode ser visualizado apenas na amostra dopada com ferro e paládio.

Analizando os valores de FWHM das perovskitas, pode-se observar um aumento nesses valores após o processo de dopagem, indicando uma tendência de menor organização a curto alcance na estrutura do CaSnO_3 com a introdução dos dopantes. Comparando o FWHM e a quantidade dos metais utilizados nas diferentes dopagens, a amostra $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$ é a que indica maior desorganização a curto

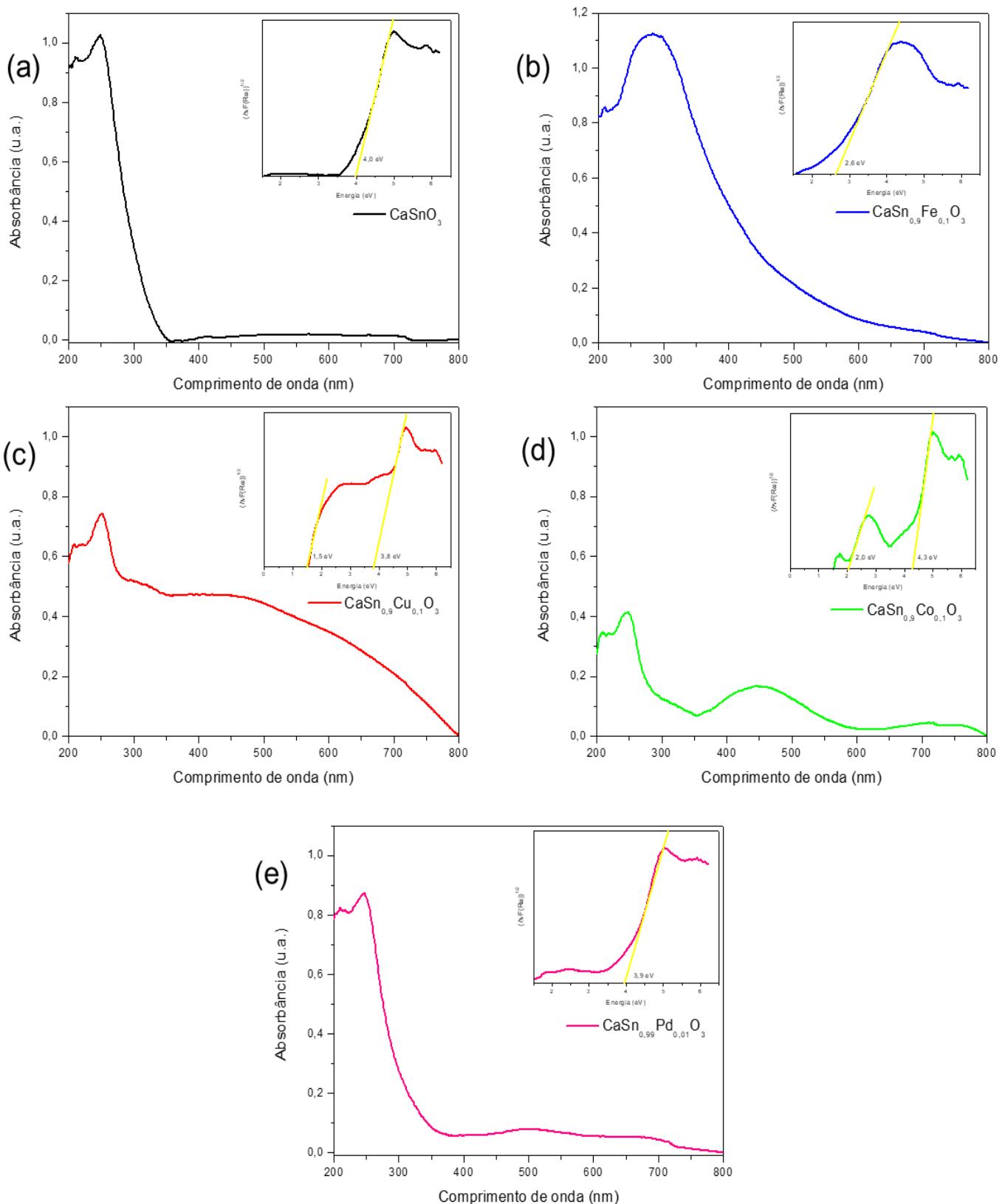
alcance, visto que com a introdução de apenas 1% (mol/mol) do paládio, ocasionou um aumento considerável no FWHM frente as outras dopagens.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção na região do UV-Vis permite a obtenção de informações quanto à organização a curto alcance dos materiais, além da determinação do valor de energia do *band gap*. A organização a curto alcance dos materiais pode ser identificada por meio da presença ou ausência da cauda de Urbach - sendo esta atribuída à existência de estados eletrônicos deslocalizados próximos às bandas de valência ou condução.

A Figura 5.9 apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível e o gráfico de tratamento matemático para determinação da energia de *band gap* (E_g) para cada uma das amostras.

Figura 5.9 - Espectros de absorbância na região do UV-Vis e tratamento matemático para determinação do E_g (insert) para a) CaSnO_3 , b) $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, c) $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, d) $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e e) $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

Segundo a literatura, as bandas de absorção em torno de 200 e 300 nm, são atribuídas às transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT, do inglês ligand-metal charge transfer) $O^{2-} \rightarrow Sn^{4+}$ contidos em um ambiente tetraédrico ou octaédrico (LIU *et al.*, 2006; SEFTEL *et al.*, 2008).

Para o $CaSnO_3$, a região de maior absorção está compreendida entre 250 e 300 nm. Em comprimentos de onda superiores, a absorção é constante, tendendo a zero. Este comportamento pode indicar uma certa ordem a curto alcance, visto que a cauda de Urbach não se faz presente no espectro.

Diferindo do que foi observado para o estanato puro, as amostras dopadas $CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$, $CaSn_{0,9}Co_{0,1}O_3$ e $CaSn_{0,99}Pd_{0,01}O_3$, apresentaram absorção na região entre 300 e 800 nm. Este comportamento pode ser explicado, provavelmente, pelas transições d-d dos cátions dopantes, as quais podem acontecer nesta faixa de comprimento de onda (LEE, 1999). As transições d-d em espécies de Fe^{3+} com coordenação seis, como na amostra $CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$, são difíceis de serem visualizadas por possuírem baixa intensidade, sendo mascaradas pela absorção atribuída a transferência de carga entre o ligante-metal (LEVER, 1984).

A amostra $CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$ apresenta uma larga banda de absorção após 280 nm e sua formação pode ter se dado a partir da sobreposição de bandas; sendo a região de absorção atribuída a transição $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$ do Cu^{2+} (Dağlı *et al.*, 2017). As transições d-d referentes ao Co^{2+} podem ser observadas na amostra $CaSn_{0,9}Co_{0,1}O_3$. Estando essas transições $^4T_{1g}(P) \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ e $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)$ centradas em, respectivamente, 450 nm e 715 nm (MORISHITA; TANAKA, 2003; DONDI; MATTEUCCI; CRUCIANI, 2006). Enquanto isso, na amostra dopada com paládio pode ser observada a transição $^1B_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}$ referente ao cátion Pd^{2+} em 500 nm (LEVER, 1984).

Os valores de *band gap* foram determinados a partir do modelo de Tauc, Davis e Mott corrigido pela função de Kubelka-Munk (Equação 4.4 e 4.5) e são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Valores de *band gap* para as perovskitas sintetizadas pelo método Pechini-modificado.

Amostras	<i>Band gap</i> (eV)
CaSnO₃	4,0
CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O₃	2,6
CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O₃	1,5 3,8
CaSn_{0,9}Co_{0,1}O₃	2,0 4,3
CaSn_{0,99}Pd_{0,01}O₃	3,9

Fonte: próprio autor.

A redução da energia de *band gap* observada para os estanatos dopados, pode ter acontecido devido ao processo de substituição ocorrido nos sítios, influenciando diretamente na estrutura de bandas, já que alteram a simetria do óxido e podem ocasionar defeitos (CHEN *et al.*, 2011). É possível observar a presença de dois *band gaps* para as amostras dopadas com cobre e cobalto. Presença esta que pode estar relacionada à energia de *gap* desses metais dopantes.

A semelhança entre os perfis dos espectros e a proximidade dos valores de *band gap* para o estanato puro e o dopado com Pd²⁺ pode ser explicada pela baixa quantidade de paládio utilizada no processo de dopagem; sendo esta de 1% (em mol), enquanto que a proporção para os outros metais foi de 10% (em mol).

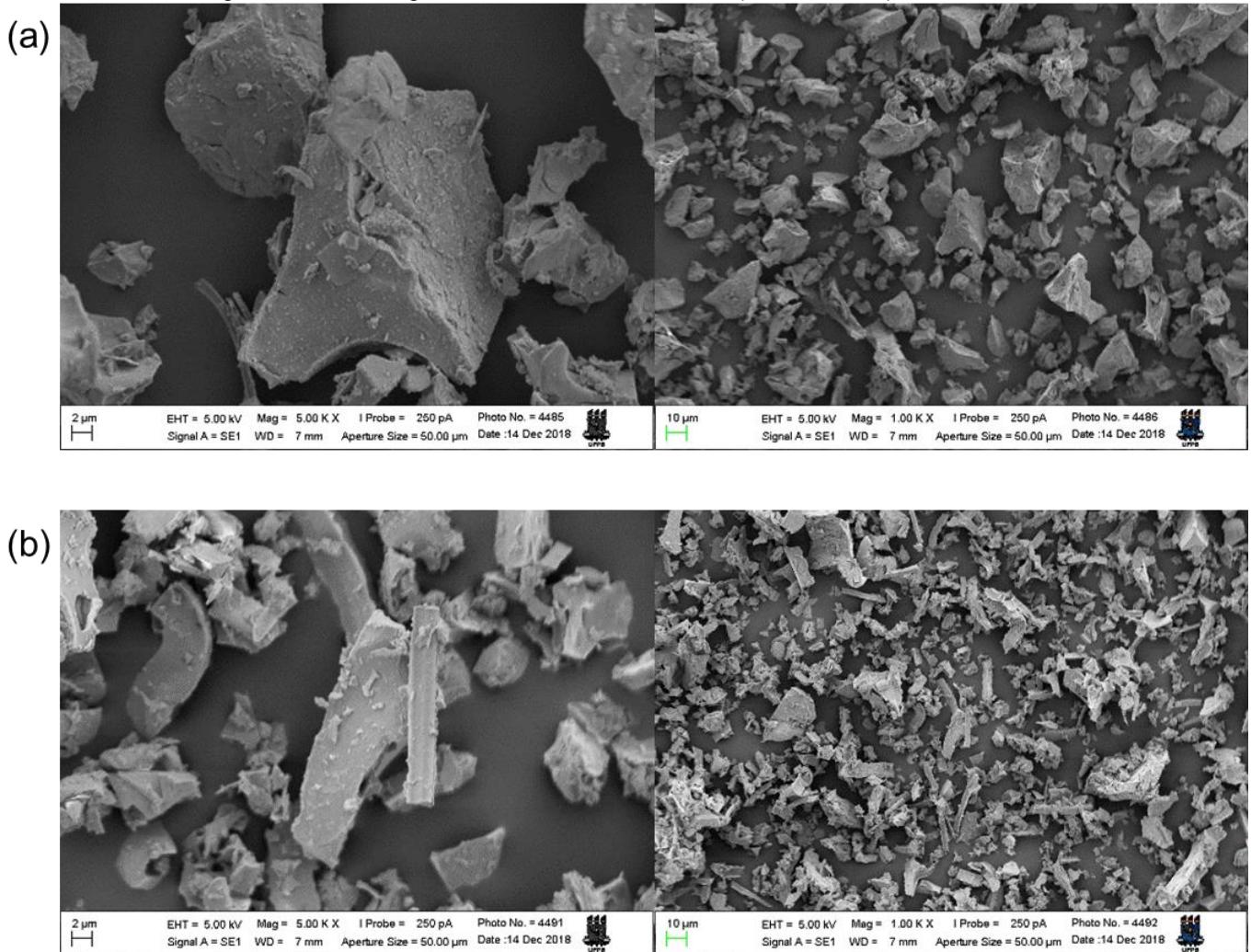
A literatura reporta valores de E_g para o CaSnO₃ próximos aos obtidos neste trabalho. Junploy *et al.* (2018) sintetizaram o estanato de cálcio pelo método de microondas e encontraram uma energia de gap de 4,1 e V. Zhong *et al.* (2016) encontraram um valor de 4,3 eV para o estanato sintetizado via hidrotermal. Lucena *et al.* (2017) utilizaram o método pechini-modificado para a obtenção do estanato, obtendo um *band gap* de 4,2 eV. Sumithra e Jaya (2018) sintetizaram por hidrotermal o CaSnO₃ puro e dopado com 5% de ferro, encontrando para esses materiais 4,3 e 3,0 eV de E_g, respectivamente.

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os estanatos de cálcio podem apresentar diferentes morfologias que estão diretamente ligadas ao método de síntese utilizado. Algumas dessas morfologias relatadas na literatura são: nanocubos (LIU *et al.*, 2019), nanopartículas esféricas aglomeradas de tamanhos semelhantes ou diferentes (SHARMA *et al.*, 2002; GÓMEZ-SOLÍS *et al.*, 2019) e cubos poliédricos com furos rasos ou profundos no centro, podendo ter crescimento dos cristais em espiral (JUNPLOY *et al.*, 2018).

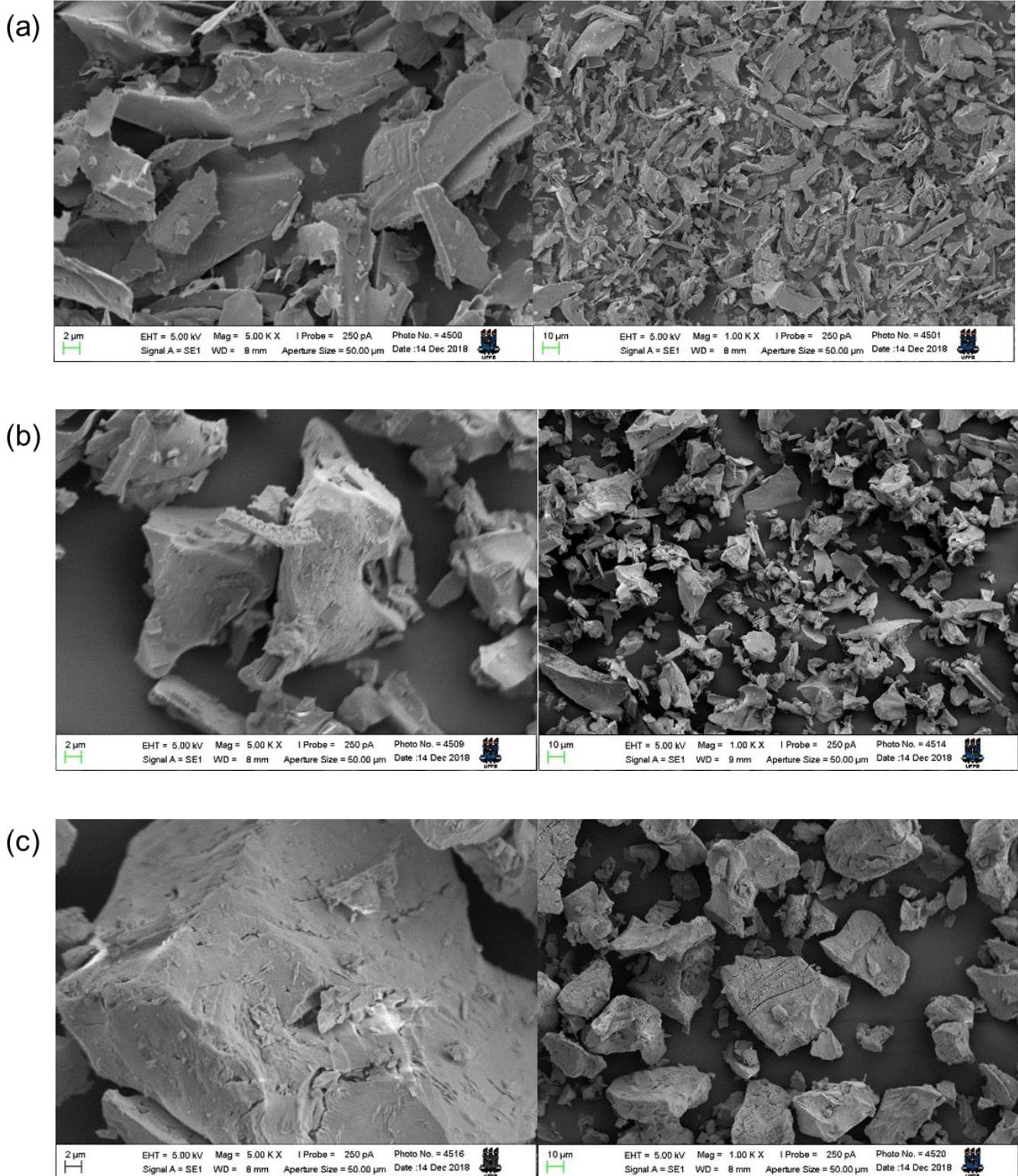
As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam as micrografias para as perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$ obtidas através do método *Pechini*-modificado a 800 °C.

Figura 5.10 - Micrografias obtidas das amostras a) CaSnO_3 e b) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

Figura 5.11 - Micrografias obtidas das amostras a) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, b) $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e c) $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

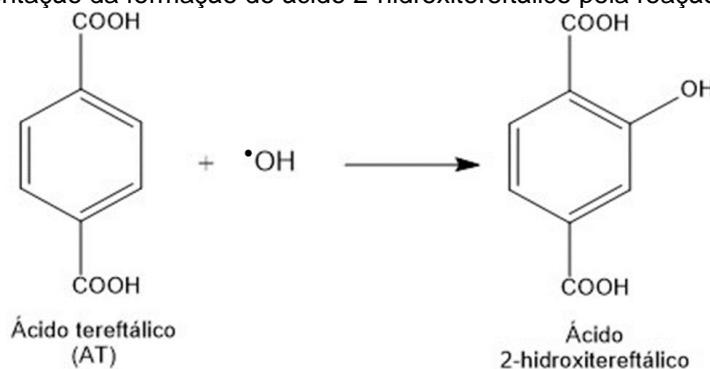
Ao visualizar-se as imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura, faz-se possível verificar que as amostras sintetizadas, pelo método Pechini modificado, apresentaram um mesmo perfil morfológico.

5.8 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA ($\bullet\text{OH}$)

A partir do desenvolvimento de cálculos teóricos dos potenciais de borda das bandas de condução e de valência para os estanatos de metais alcalinos terrosos, assume-se que a borda da banda de valência é suficientemente positiva possibilitando o processo de doação de elétrons da água para os buracos na banda de valência, levando à formação de radicais hidroxila (ALAMMAR *et al.*, 2017). No entanto, o radical hidroxila também pode ser obtido após a reação entre O_2 adsorvido na superfície do photocatalisador e elétrons fotogerados, formando o íon peróxido, o qual é convertido a $\bullet\text{OH}$ de acordo com as Equações 3.5 a 3.9

Os radicais $\bullet\text{OH}$ fotogerados reagem com o ácido tereftálico (AT) presente no meio, obtendo o produto fluorescente ácido 2-hidroxitereftálico (ATOH), como demonstrado na Figura 5.12. A taxa de formação desse produto pode ser acompanhada pela espectroscopia de fluorescência, visto que o ATOH possui uma banda de fluorescência característica em 426 nm. (ISHIBASHI *et al.*, 2000).

Figura 5.12 - Representação da formação do ácido 2-hidroxitereftálico pela reação de foto-hidroxilação.

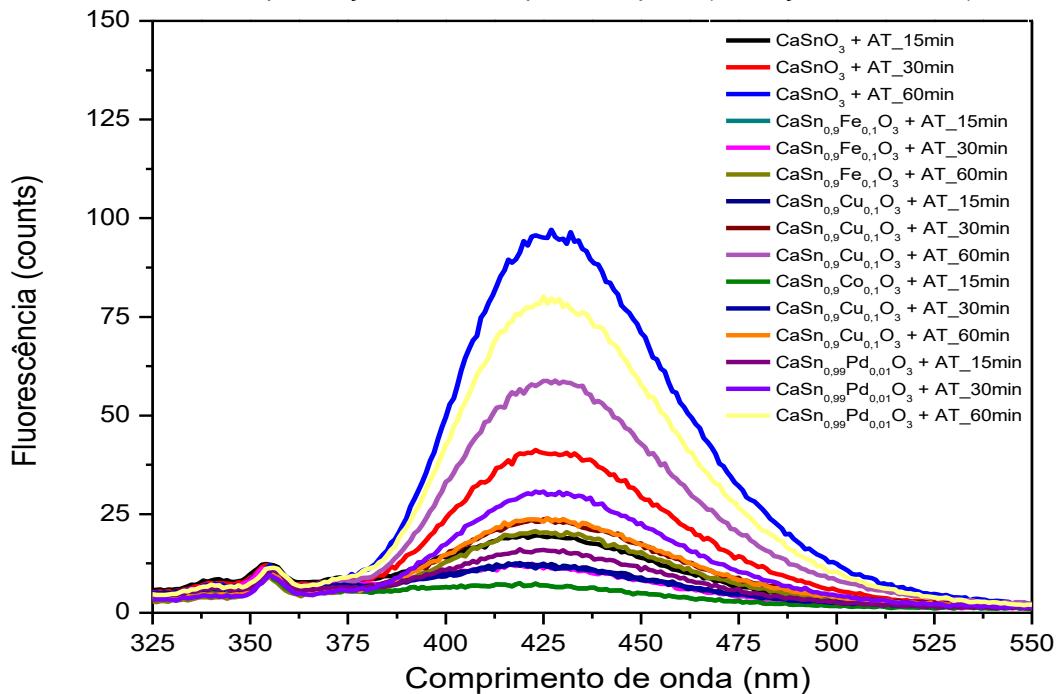


Fonte: próprio autor.

Portanto, a formação do ATOH torna-se um indicativo da capacidade da geração de radicais hidroxila pelos photocatalisadores empregados no processo de foto-hidroxilação (JING; CHAPLIN, 2017).

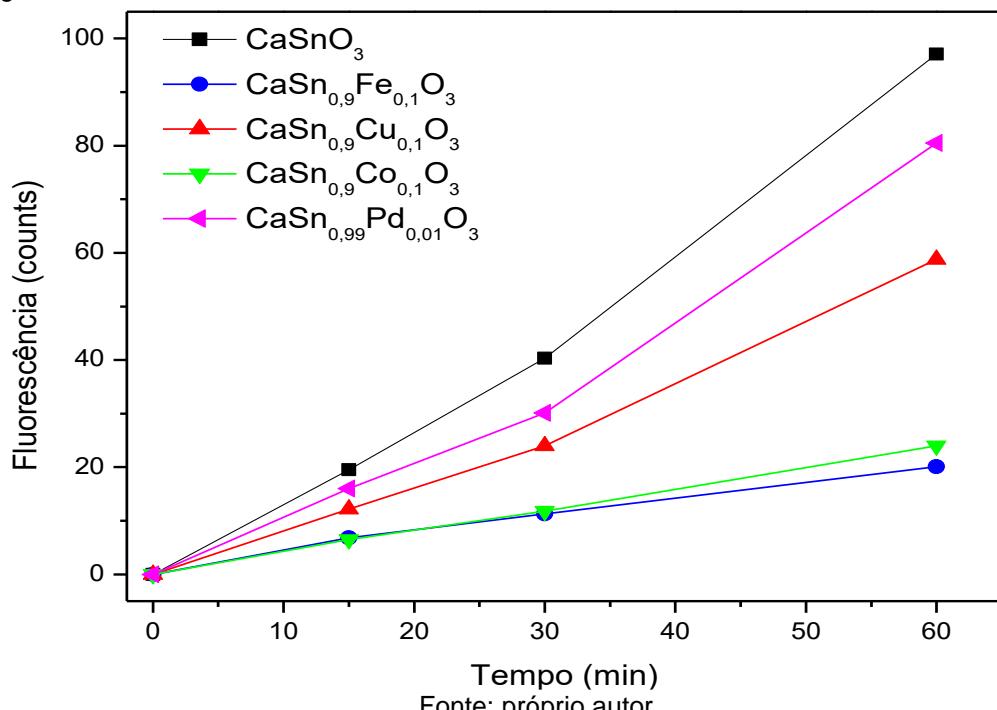
Nas Figuras 5.13 e 5.14, são apresentados, respectivamente, o espectro de fluorescência da foto-hidroxilação do AT e o gráfico da intensidade máxima da banda de fluorescência em 426 nm em função do tempo de irradiação, tanto para a perovskita CaSnO_3 pura e as dopadas com os metais Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Pd^{2+} .

Figura 5.13 - Espectro de fluorescência da solução de ácido tereftálico após a irradiação UVC por 60 min na presença do CaSnO_3 puro e dopado (excitação em 312 nm).



Fonte: próprio autor.

Figura 5.14 - Intensidade máxima de emissão da banda atribuída ao ácido 2-hidroxitereftálico



Fonte: próprio autor.

Analisando-se os dados obtidos, observa-se, para todos os photocatalisadores, o crescimento gradual da intensidade de fluorescência em 426 nm na medida em que aumenta o tempo de irradiação UVC. Porém, as taxas de geração do radical hidroxila são diferentes.

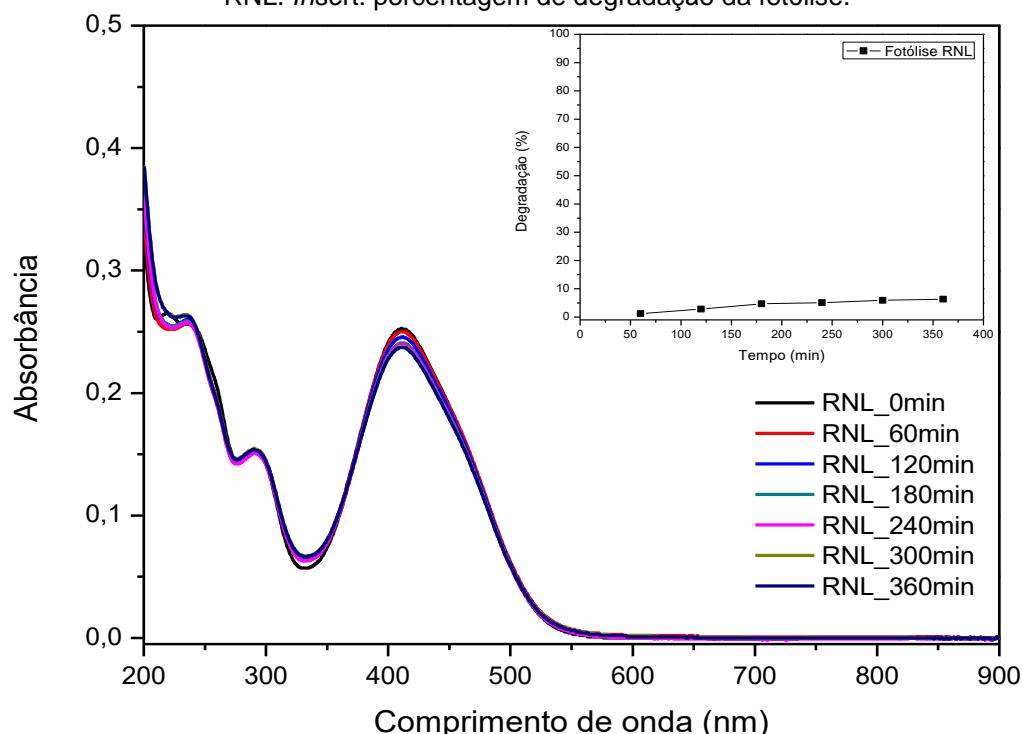
A capacidade geração do radical $\cdot\text{OH}$ das amostras sintetizadas no presente trabalho segue a ordem: $\text{CaSnO}_3 > \text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3 > \text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3 > \text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3 > \text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$. Segundo a literatura, elevadas taxas de geração desses radicais significam uma eficiente separação dos pares elétron-buraco e uma maior mobilidade dos transportadores de cargas (YIN *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2014).

5.9 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Diversos trabalhos utilizando a reação modelo de fotodegradação do corante RNL foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa. Eles mostraram que o resultado final da reação de fotocatálise não sofre influência com a variação do volume de solução e da proporção catalisador:volume da solução de RNL pela retirada de várias alíquotas durante o processo (TEIXEIRA, 2015; MEDEIROS, 2018).

Os resultados do teste de fotólise do corante RNL, reação controle na ausência de fotocatalisador, indicaram uma descoloração máxima de 6,3% após 360 min de irradiação em $\text{pH} = 6$. Esses resultados podem ser considerados desprezíveis nas reações fotocatalíticas e são apresentados na Figura 5.15.

Figura 5.15 - Espectro de absorção molecular no UV-Vis do RNL, antes e após a reação de fotólise do RNL. *Inset:* porcentagem de degradação da fotólise.

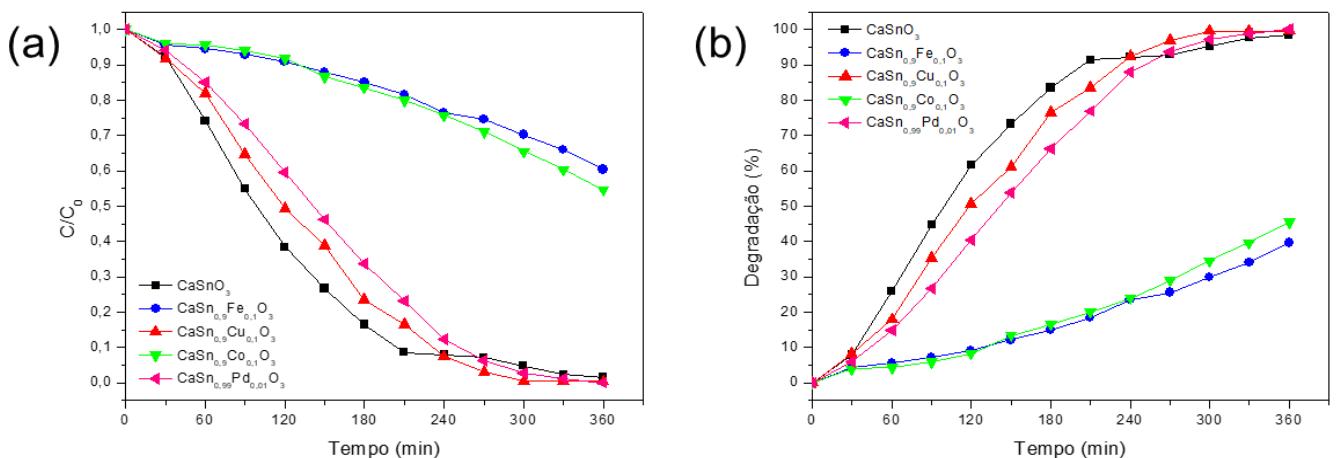


Fonte: próprio autor.

Os testes de adsorção foram realizados para todos os materiais; obtendo-se resultados que apontam a ausência da capacidade adsorptiva do corante pelos photocatalisadores empregados e dando indícios da ocorrência de um possível mecanismo indireto para a reação de fotodegradação do corante RNL pelos estanatos de cálcio. Os espectros de absorção molecular na UV-Vis obtidos na realização dos testes de adsorção do RNL pelos photocatalisadores são apresentados no Apêndice IV.

Na Figura 5.16 estão dispostos os resultados de C/C_0 para as amostras CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$, bem como, suas porcentagens de degradação photocatalítica do RNL.

Figura 5.16 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação photocatalítica do RNL.



Fonte: próprio autor.

Após as reações de fotocatálise com 360 minutos de irradiação, observa-se que três amostras foram capazes de promover uma degradação satisfatória do corante: CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$. Apresentando, respectivamente, 98,4%, 99,9% e 100% de diminuição da banda em 411 nm, indicando a degradação das moléculas do RNL. Nas mesmas condições, as amostras $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ atingiram as menores taxas de degradação: 39,6% e 45,5%.

As baixas porcentagens de degradação alcançadas pelo $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ podem estar relacionadas ao valor de *band gap* dessas amostras: 2,6 eV para a amostra dopada com cobalto, 2,0 e 4,3 eV para a dopada com ferro. Sugerindo-se, assim, que o processo de dopagem com esses cátions pode acarretar a formação de níveis intermediários na região do gap, podendo favorecer a

recombinação dos pares elétron-buraco e influenciar o processo photocatalítico. A propriedade redox do ferro ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$) e do cobalto ($\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$) também pode favorecer a recombinação dos portadores de carga (SEFTEL *et al.*, 2008).

Os resultados obtidos através da reação de foto-hidroxilação do ácido tereftálico, citados anteriormente, corroboram os observados pela fotodegradação do corante RNL, já que os três photocatalisadores (CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$) que apresentaram as maiores taxas de produção do radical hidroxila foram os mesmos que alcançaram maiores taxas de degradação. Ou seja, maior atividade photocatalítica na reação de fotodegradação. Além disso, esses mesmos materiais apresentaram valores da energia de *band gap* bastante próximos.

5.9.1 Testes de photocatálise na presença de supressores das espécies reativas

Os resultados obtidos pelos testes de adsorção dão fortes indícios da ocorrência do mecanismo indireto na reação de fotodegradação - já que nenhum dos photocatalisadores apresentou capacidade de adsorver o substrato à sua superfície. Dessa forma, os pares e^-/h^+ fotogerados devem desempenhar um papel importante no mecanismo reacional e, para melhor entendimento da contribuição de cada uma dessas espécies na formação do radical $\cdot\text{OH}$, foram realizadas as reações de fotodegradação na presença dos agentes supressores dessas espécies reativas.

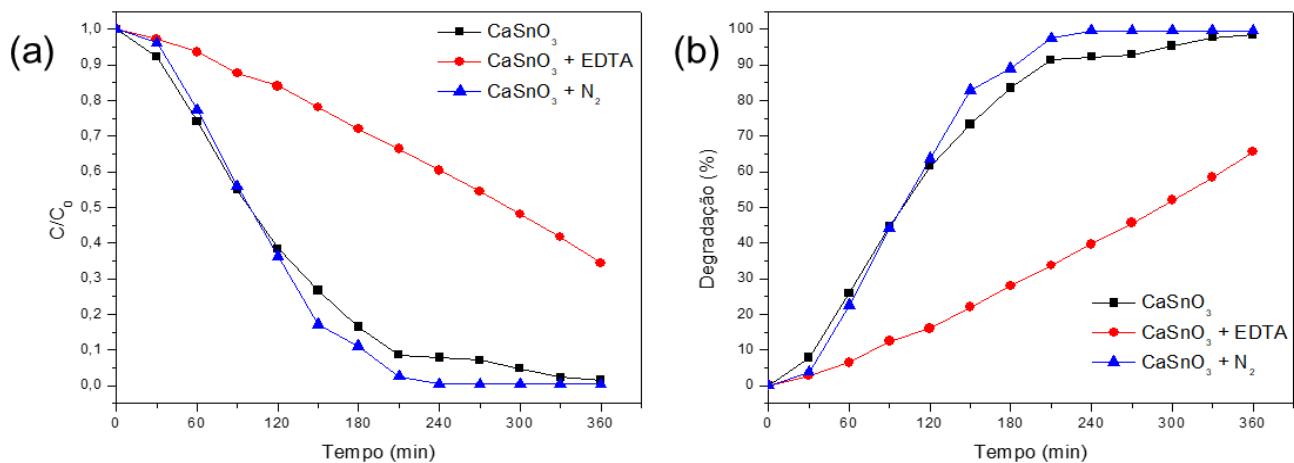
A ocorrência do mecanismo direto se dá quando a molécula do substrato é adsorvida à superfície do photocatalisador, sofrendo uma oxidação direta pelos h^+ fotogerados. A partir dos testes de adsorção em $\text{pH} = 6$, fica evidenciado que a reação de fotodegradação, nesse valor de pH , não possui contribuição significativa do mecanismo direto.

O mecanismo reacional indireto necessita da formação dos radicais $\cdot\text{OH}$, além de outras espécies e radicais intermediários reativos, para sua ocorrência. Estas espécies reativas são formadas a partir de processos de oxidação e redução da água ocasionados pelos pares e^-/h^+ fotogerados na superfície do photocatalisador. O emprego dos agentes supressores no meio reacional possibilita a elucidação do mecanismo, indicando a contribuição de cada um desses na formação dos radicais essenciais para a reação de fotodegradação.

Vale salientar que o pH do meio reacional foi medido antes e depois da adição dos agentes supressores, permanecendo inalterado mesmo com a adição desses agentes. Eliminando, assim, uma possível adsorção do substrato e a contribuição do mecanismo direto.

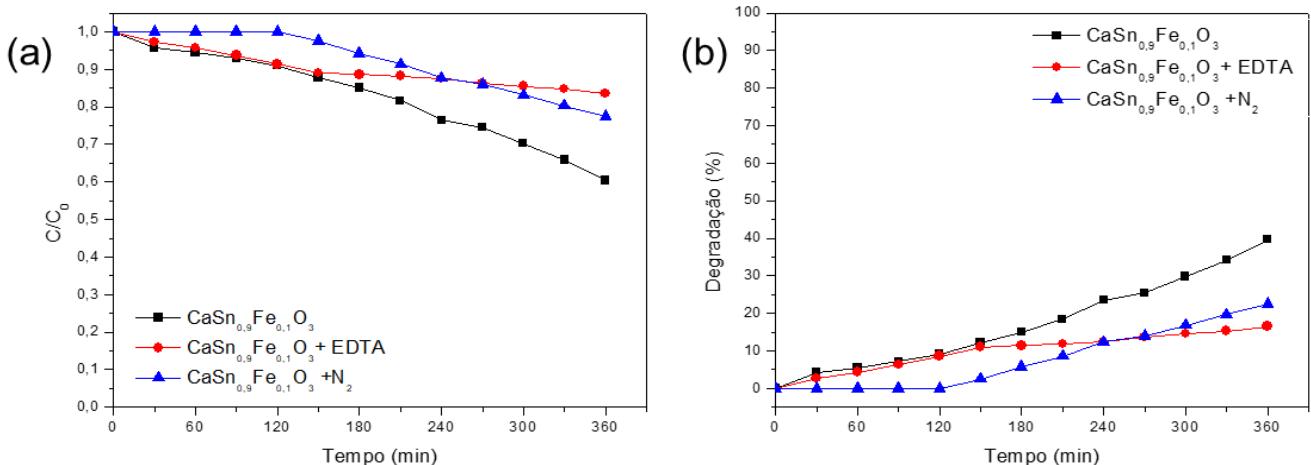
As Figuras 5.17 a 5.21 apresentam as curvas de C/C_0 e o percentual de degradação para os testes photocatalíticos utilizando os agentes supressores para cada um dos catalisadores, CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$.

Figura 5.17 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical $\text{O}_2^{\bullet-} (\text{e}^-)$ para o CaSnO_3 .



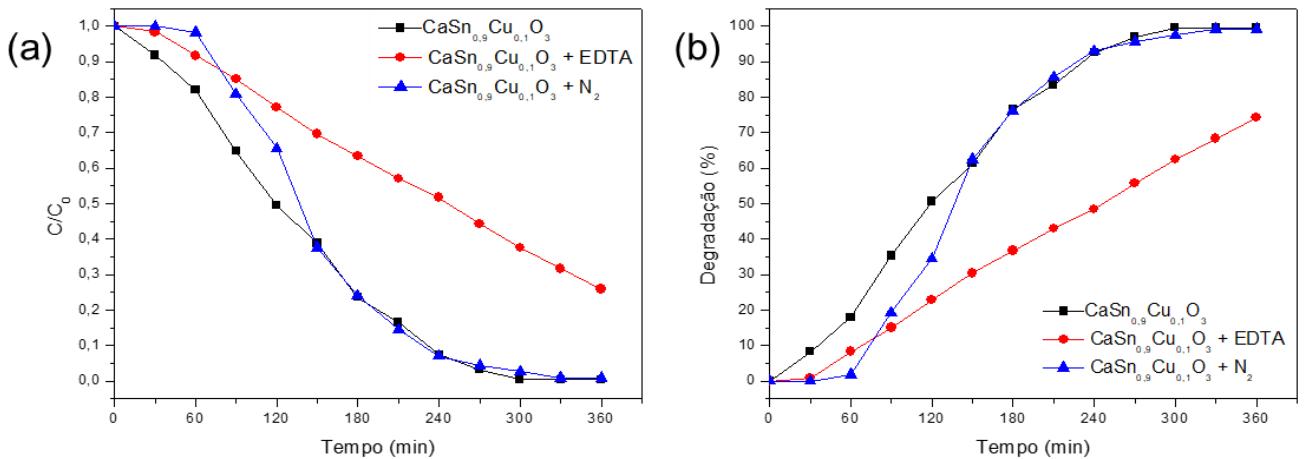
Fonte: próprio autor.

Figura 5.18 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical $\text{O}_2^{\bullet-} (\text{e}^-)$ para o $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$.



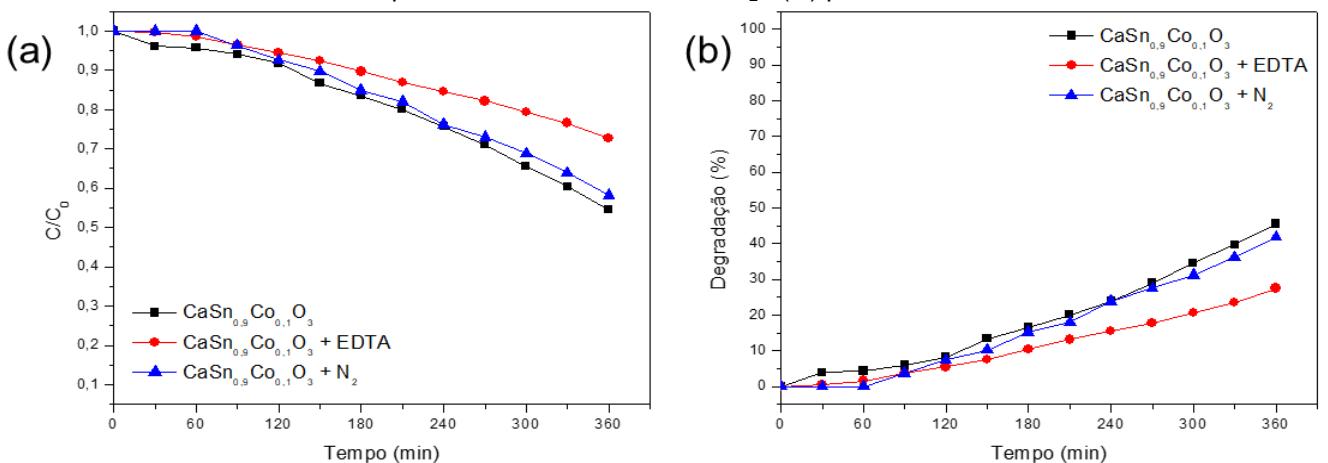
Fonte: próprio autor.

Figura 5.19 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical $O_2^{\cdot-}$ (e^-) para o $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$.



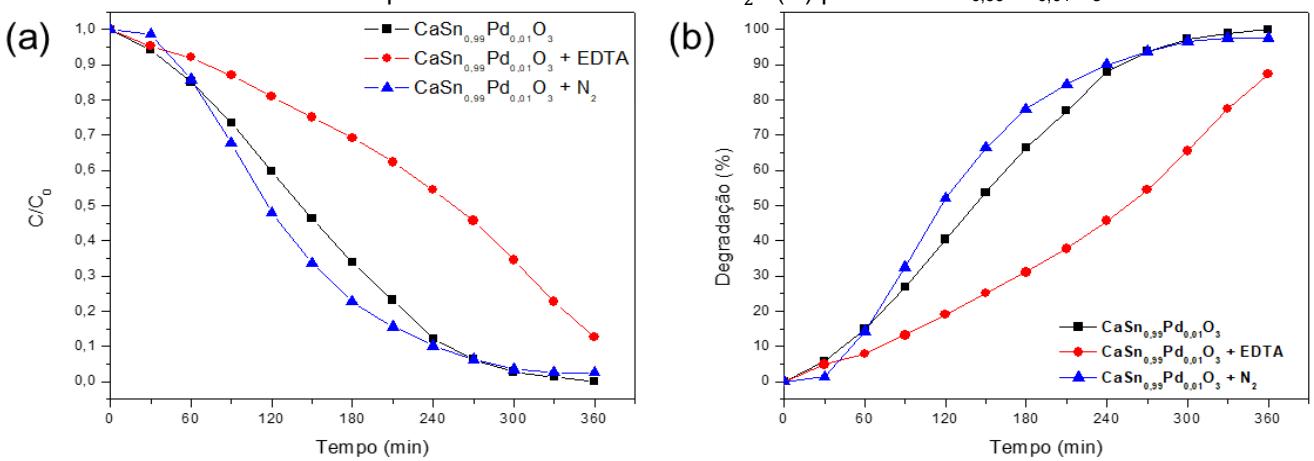
Fonte: próprio autor.

Figura 5.20 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical $O_2^{\cdot-}$ (e^-) para o $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

Figura 5.21 - a) Valores de C/C_0 e b) porcentagem de degradação para os testes de fotodegradação com os supressores de h^+ e do radical $O_2^{\cdot-}$ (e^-) para o $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

No presente trabalho, a supressão de e^- se deu de forma indireta através da supressão do radical aniónico superóxido ($O_2^{\cdot-}$), uma vez que a formação desse radical está diretamente relacionada à fotogeração de elétrons. Os resultados obtidos podem indicar a formação do radical $\cdot OH$ pelo radical $O_2^{\cdot-}$ (obtido a partir da redução do O_2 pelos e^- fotogerados).

Avaliando-se as reações fotocatalíticas realizadas sob borbulhamento de N_2 , percebe-se uma inibição inicial da reação de fotodegradação para as amostras $CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$, $CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$, $CaSn_{0,9}Co_{0,1}O_3$; sendo que para a amostra com ferro a capacidade de degradação foi, consideravelmente, reduzida, enquanto que para a amostra com cobalto, observou-se um perfil de degradação semelhante à reação sem a supressão, apenas com uma pequena redução na porcentagem de degradação final do corante. Após 150 minutos de reação, o processo de inibição na amostra com cobre foi cessado, alcançando uma taxa de degradação similar à reação sem supressão. Para as amostras $CaSnO_3$ e $CaSn_{0,99}Pd_{0,01}O_3$, verificou-se a aceleração da degradação do RNL. Desse resultado infere-se que os elétrons possuem pequena participação na geração dos radicais reativos que atuam na degradação do substrato, e que o radical $O_2^{\cdot-}$, obtido pela redução do O_2 pelos e^- , também apresenta baixa participação no processo. Sendo assim, a amostra $CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O_3$, a qual sofreu drástica redução na sua capacidade de degradação, apresenta uma maior contribuição dos elétrons e radicais superóxido no processo de formação dos radicais hidroxilas.

A presença do supressor de h^+ (EDTA) no meio reacional desencadeou a inibição da atividade de todos os fotocatalisadores; porém, de forma mais brusca para as amostras $CaSnO_3$, $CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$ e $CaSn_{0,99}Pd_{0,01}O_3$, resultando em porcentagens de degradação bastante inferiores frente à reação sem nenhum tipo de supressão. A partir desse resultado, comprehende-se que todas as amostras apresentam uma contribuição dos buracos fotogerados no mecanismo de formação dos radicais $\cdot OH$.

A utilização dos agentes supressores na reação de fotodegradação resulta em dados que indicam que, para todos os fotocatalisadores analisados, a reação de descoloração do corante RNL ocorre via mecanismo indireto; ou seja, pela formação do radical $\cdot OH$. Para os fotocatalisadores $CaSnO_3$, $CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$, $CaSn_{0,9}Co_{0,1}O_3$ e

$\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$, a formação do radical $\cdot\text{OH}$ se dá, principalmente, através da oxidação das moléculas de água pelos h^+ fotogerados.

Diferente dessas amostras, o mecanismo regente para o $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ apresenta a participação dos dois tipos de portadores de cargas na formação do radical $\cdot\text{OH}$; ou seja, este é formado tanto pela redução do O_2 adsorvido pelos e^- fotogerados, quanto pela oxidação das moléculas de H_2O pelos h^+ fotogerados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese do estanato de cálcio puro e dopado pelo método Pechini modificado se mostrou eficaz na preparação dos óxidos desejados. De modo geral, todas as amostras apresentaram uma alta cristalinidade e pequena quantidade de fase secundária (CaCO_3), já que sua identificação só foi possível por técnicas de alta sensibilidade, como espectroscopia Raman e espectroscopia na região do IV.

A partir da comparação dos resultados obtidos pela análise de difração de raios-X, ficou evidenciada a entrada dos metais dopantes na rede cristalina do CaSnO_3 , comprovando o sucesso do processo de dopagem com os metais Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Pd^{2+} . Corroborando com estes resultados, os modos vibracionais nos espectros de IV e Ramam das amostras dopadas foram deslocados para regiões de mais baixa frequência e tiveram suas intensidades reduzidas.

A síntese e o processo de dopagem desenvolvidos no presente trabalho mostraram alto grau de eficiência, uma vez que, a partir da caracterização dos materiais sintetizados, observou-se que a entrada dos dopantes na estrutura foi de forma uniforme e organizada, gerando defeitos estruturais; porém, com certa organização a longo e curto alcance.

Para as reações de fotocatálise, foi observada a maior capacidade de degradação do corante remazol amarelo ouro pelos catalisadores CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$; sendo que para a amostra dopada com Cu^{2+} a degradação total do RNL foi alcançada em menores tempos de irradiação.

Relacionando os resultados da fotocatálise com as técnicas de caracterização, pode-se supor que a elevada atividade catalítica do $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ estaria ligada aos efeitos eletrônicos do cobre e não, somente, pelo efeito estrutural (desordem).

Quanto ao uso dos supressores, um comportamento semelhante foi observado para as amostras CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$. Estas sofreram uma maior inibição no processo catalítico quando o EDTA estava presente no meio reacional, caracterizando uma maior participação dos h^+ fotogerados na formação do radical hidroxila. Já a amostra $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, apresentou um comportamento diferente das demais, tendo a participação dos dois portadores de carga (e^- e h^+ fotogerados) na geração do radical.

7 PERSPECTIVAS

Com o desenvolvimento do presente trabalho, percebeu-se a necessidade de sua complementação, visando um melhor entendimento sobre a dopagem do CaSnO₃ com metais de transição, a partir da realização das seguintes etapas:

- Avaliação por XPS das amostras dopadas, a fim de identificar a presença de diferentes números de oxidação dos metais dopantes;
- Realização de medidas de fotoluminescência (PL) com a finalidade de avaliar a desordem a curto alcance;
- Avaliação toxicológica dos efluentes das reações de fotodegradação do RNL;
- Estudo cinético da reação de fotodegradação do RNL;
- Caracterização dos photocatalisadores após a realização dos testes catalíticos;
- Realização de testes de reutilização dos photocatalisadores;
- Avaliação photocatalítica utilizando outros tipos de compostos orgânicos, como fármacos; e
- Avaliação catalítica em outros processos oxidativos, como na reação seletiva catalítica (SCR) de oxidação do NO.

REFERÊNCIAS

- AJMAL, A. *et al.* Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 37003–37026, 2014.
- AL-HYDARY, I. A. D.; AL-MOHANA, S. J. E.; AL-MARZOOQEE, M. M. H. Synthesis of highly crystalline phase pure calcium metastannate by molten salt method. **Science and Technology of Materials**, p. 2–7, 2018.
- ALAMMAR, T. *et al.* Ionic-Liquid-Assisted Microwave Synthesis of Solid Solutions of Sr_{1-x}Ba_xSnO₃ Perovskite for Photocatalytic Applications. **ChemSusChem**, v. 10, n. 17, p. 3387–3401, 2017.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- ALVES, M. C. F. *et al.* Influence of the precursor salts in the synthesis of CaSnO₃ by the polymeric precursor method. v. 87, p. 763–766, 2007.
- ALVES, M. C. F. *et al.* Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1–2, p. 507–512, 2009.
- ANDOULSI, R.; HORCHANI-NAIFER, K.; FÉRID, M. Preparation of lanthanum ferrite powder at low temperature. **Cerâmica**, v. 58, p. 126–130, 2012.
- ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, n. 1, p. 826–838, 2015.
- AZAD, A.-M.; SHYAN, L. L. W. Immittance response of CaSnO₃ prepared by self-heat-sustained reaction. v. 4, p. 1175–1187, 1999.
- AZAD, A. M.; PANG, T. Y.; ALIM, M. A. Ultra-low temperature coefficient of capacitance (TCC) of the SrSnO₃-based electrical components. **Active and Passive Electronic Components**, v. 26, n. 3, p. 151–166, 2003.
- BERBENNI, V. *et al.* Synthesis of calcium metastannate (CaSnO₃) by solid state reactions in mechanically activated mixtures calcium citrate tetra hydrate [Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O] - Tin(II) oxalate (SnC₂O₄). **Thermochimica Acta**, v. 608, p. 59–64, 2015.
- BICHARA, L. C. *et al.* Evidences of the formation of a tin(IV) complex in citric-citrate buffer solution: A study based on voltammetric, FTIR and ab initio calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1008, p. 95–101, 2012.

BIN ADNAN, M. A. *et al.* Titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 52, p. 23209–23220, 2018.

Brasil. **Ministério do Meio Ambiente (MMA)**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 430, de 13/05/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 26 jun. 2019.

BRITO, J.; RANGEL, C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.

CANIMOGLU, A. *et al.* Catholuminescence properties of rare earth doped CaSnO₃ phosphor. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 99, p. 138–145, 2015.

CARP, O. *et al.* Thermal decomposition study of the coordination compound [Fe(urea)₆](NO₃)₃. **Thermochimica Acta**, v. 390, n. 1–2, p. 169–177, 2002.

CESÁRIO, M. R. **Desenvolvimento de componentes manométricos para aplicação em célula a combustível à base de sólidos estruturados e filmes finos**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, UFRN, Natal-RN, 2009.

CHACHVALVUTIKUL, A. *et al.* Novel FeVO₄/Bi₇O₉I₃ nanocomposite with enhanced photocatalytic dye degradation and photoelectrochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 475, n. August 2018, p. 175–184, 2019.

CHEN, Y. *et al.* Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 172, n. 1, p. 47–54, 2005.

CHEN, H. X. *et al.* Preparation of SrTi_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-δ} and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 3, p. 1387–1393, 2011.

CHEN, H. *et al.* Degradation of azo dye Orange II under dark ambient conditions by calcium strontium copper perovskite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, n. September 2017, p. 691–700, 2018.

CHEN, L. *et al.* Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 379–388, 2019.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D., **Physical Ceramics: Principles of Ceramic Science and Engineering**. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1997. p. 544.

CIAMBELLI, P. *et al.* La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and catalytic properties for methane combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 33, p. 193-203. 2001.

CORTÊS, S. *et al.* Comparative Efficiency of the Systems O₃/High pH and O₃/catalyst for the Oxidation of Chlorobenzenes in Water. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**, v. 22, p. 415–426, 2000.

DAĞLI, Ö. *et al.* The synthesis and structural characterization of transition metal coordination complexes of coumarilic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 3, p. 1373–1383, 2017.

DARAUHK, M. *et al.* Oxides of the AMO₃ and A₂MO₄-type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. **Solid State Ionics**. v. 158, n. 1-2, p.141-150, 2003.

DIONÍZIO, J. K. **Avaliação fotocatalítica de niobatos lamelares**: influência dos métodos de síntese, aspectos teóricos e experimentais. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

DONDI, M.; MATTEUCCI, F.; CRUCIANI, G. Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties. **Solid State Sciences**, v. 179, p. 233–246, 2006.

DONG, H. *et al.* An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128–146, 2015.

DŽIMBEG-MALČIĆ, V.; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Ž.; ITRIĆ, K. Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I). **Techincal Gazete**, v. 18, n. 1, p. 117–124, 2011.

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

GANGULY, P. *et al.* Deviation from Vegard's law: Changes in the c-axis parameter in La_{2-x}Sr_xCuO_{4-d} in relation to the insulator-superconductor-metal transition. **Physical Review B**, v. 47, n. 2, p. 991–995, 1993.

GILDO-ORTIZ, L.; RODRÍGUEZ-BETANCOURTT, V. M.; BLANCO-ALONSO, O. A simple route for the preparation of nanostructured GdCoO₃ via the solution method , as well as its characterization and its response to certain gases. **Results in Physics**, v. 12, n. September 2018, p. 475–483, 2019.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science e Engineering**, v. 9, p. 335, 1987

GÓMEZ-SOLÍS, C. *et al.* Efficient photocatalytic activity of MSnO₃ (M: Ca, Ba, Sr) stannates for photoreduction of 4-nitrophenol and hydrogen production under UV light

irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 371, n. November 2018, p. 365–373, 2019.

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

GUO, H. et al. Nano Energy Low-temperature processed yttrium-doped SrSnO_3 perovskite electron transport layer for planar heterojunction perovskite solar cells with high efficiency. **Nano Energy**, v. 59, n. October 2018, p. 1–9, 2019.

HE, J. et al. A highly sensitive perovskite oxide sensor for detection of p-phenylenediamine in hair dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, n. February, p. 699–706, 2019.

HELBLE, A. et al. Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 11–12, p. 343–350, 1999.

HONORIO, L. M. C. et al. Alkaline earth stannates applied in photocatalysis: prospection and review of literature. **Cerâmica**, v. 64, p. 559–569, 2018.

HOWARD C. J., KENNEDY B. J. AND WOODWAR P. M., Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis. **Acta Crystallographica B**, 59: 463-471, 2003.

HU, X. et al. Rapid Synthesis of Single-Crystalline $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ Nanowires and the Performance of SrSnO_3 Nanorods Used as Anode Materials for Li-Ion Battery. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 947–952, 2010.

HWANG, J. et al. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. **Science**. v. 358, n. November, p. 751–756, 2017

IANO, R. et al. Dyes and Pigments Solution combustion synthesis : a straightforward route for the preparation of chromium-doped lanthanum aluminate , $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, pink red pigments. v. 155, n. February, p. 218–224, 2018.

ISHIBASHI, K. et al. Detection of oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique. **Eletrochemistry Communications**, v. 2, p. 207–210, 2000.

JING, Y.; CHAPLIN, B. P. Mechanistic Study of the Validity of Using Hydroxyl Radical Probes to Characterize Electrochemical Advanced Oxidation Processes. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 4, p. 2355–2365, 2017.

JIMÉNEZ, S. et al. Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 12–21, 2019.

JUNPLOY, P. et al. Effect of surfactants on phase, crystal growth and photocatalysis of calcium stannate synthesized by cyclic microwave and calcination combination. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 10, p. 5981–5993, 2018.

KALANTARY, R. R. *et al.* Enhanced photocatalytic inactivation of *E. coli* by natural pyrite in presence of citrate and EDTA as effective chelating agents: Experimental evaluation and kinetic and ANN models. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

LEE, J. D.. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1999. 546 p.

LEITE, E. R. *et al.* Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : Parte I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal-decomposition. **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 143–152, 1995.

LEVER, A. B. P. **Inorganic Electronic Spectroscopy**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1984. 843 p.

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

LIU, W. *et al.* Preparation of calcium stannate from lead refining slag by alkaline leaching-purification-causticization process. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 119–125, 2019.

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

LUCENA, G. L. *et al.* Structural changes in Fe-doped SrSnO_3 perovskites during thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 137–144, 2014.

MAUL, J. *et al.* In silico infrared and Raman spectroscopy under pressure: The case of CaSnO_3 perovskite. **Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 1, p. 1–9, 2015.

MEDEIROS, R. B. **Síntese e caracterização de oxinitretos lamelares com fórmula $\text{K}_{1+x}\text{M}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10-x}\text{N}_x$ (M= Ca e Sr) aplicados na descoloração fotocatalítica do corante remazol amarelo ouro**. Dissertação (Mestrado em química, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa-PB, 2018).

MELO, D. *et al.* Influence of Cu(II) in the SrSnO_3 crystallization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 2, p. 513–517, 2011.

MELO, V. R. M. **Síntese e caracterização de carreadores de oxigênio para combustão com recirculação química obtidos via reação de combustão assistida por microondas**. 2011. 92f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, UFRN, Natal-RN, 2011.

MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

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

MORISHITA, Y.; TANAKA, K. Optical absorption in Co-doped SiO_2 - GeO_2 glass rods and fibers. **Journal of applied physics**, v. 93, n. 2, p. 999–1003, 2003.

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

MOUNTSTEVENS, E. H.; ATTFIELD, J. P.; REDFERN, S. A. T. Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 15, n. 49, p. 8315–8326, 2003.

MURAISHI, K. *et al.* Thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{II})$ carboxylates: Comparison of decomposition processes between the formate and malonate. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 43, n. 10, p. 2293–2297, 1981.

NÚÑEZ, M. Y. N.; CRUZ, A. M. Nitric oxide removal by action of ZnO photocatalyst hydrothermally synthesized in presence of EDTA. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 81, n. March, p. 94–101, 2018.

OCHOA, Y. H. *et al.* Electrical behavior of BaSnO_3 bulk samples formed by slip casting: Effect of synthesis methods used for obtaining the ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 78, p. 172–178, 2016.

OGUNDARE, O. D. *et al.* Crystallite size determination of thermally deposited Gold Nanoparticles. **Procedia Manufacturing**, v. 30, n. 2018, p. 173–179, 2019.

OLIVEIRA, A. L.M. **Síntese e caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.** Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa-PB, 2013

OLIVEIRA, A. L. M. *et al.* Effect of the composition on the thermal behaviour of the $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ precursor prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, n. 2, p. 565–572, 2013.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. August 2017, p. 536–551, 2018.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PANG, X. L. *et al.* Bright white upconversion luminescence from Er^{3+} – Tm^{3+} – Yb^{3+} doped CaSnO_3 powders. v. 34, n. 3, p. 234–238, 2011.

PELIZZETTI, E.; MINERO, C. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 1, p. 47–55, 1993.

PEREZ, O. A. G., **Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita**. Programa de Pós-graduação em Física. UNICAMP/SP, 2000. Tese de Doutorado.

PHU, N. H. *et al.* Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 34, n. 4, p. 267–275, 2002.

RAJAMANICKAM, D.; SHANTHI, M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1858–S1868, 2016.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 10–18, 2009.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, n. 1–3, p. 13–27, 2011.

PARRINO, F. *et al.* Cu-substituted lanthanum ferrite perovskites: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime under simulated solar light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 686-694, 2016.

SANTOS, H.; SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Perovskite-type Mixed Oxides as Catalyst for Syngas Production by Methane Conversion. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p.1441-1468, 2015.

SANTOS, G. L. L. **Estanatos de cálcio (CaSnO₃) dopados com Fe³⁺, Co²⁺ ou Cu²⁺ aplicados na fotodegradação de Remazol Amarelo Ouro e na redução de NO com CO ou NH₃**. 2017. 158 f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa-PB, 2017.

SEFTEL, E. M.; *et al.* SnIV-containing layered double hydroxides a precursors for nano-sized ZnO/SnO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 699–705, 2008.

SHARMA, N. *et al.* Sol – gel derived nano-crystalline CaSnO₃ as high capacity anode material for Li-ion batteries. v. 4, p. 947–952, 2002.

SHOJAEI, S.; HASSANZADEH-TABRIZI, S. A.; GHASHANG, M. Reverse microemulsion synthesis and characterization of CaSnO₃ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART A, p. 9609–9613, 2014.

SILVA, A. S.; **Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sistemas a base de hidroxiapatita modificadas com nióbio**. Dissertação (Mestrado

em Química), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

SPINICCI, R. *et al.* Hexane total oxidation on LaMnO₃ (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides, **J. Mol. Catal. A**, v.176, p.247-252, 2001

STANULIS, A. *et al.* Sol-gel (combustion) synthesis and characterization of different alkaline earth metal (Ca, Sr, Ba) stannates. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 64, n. 3, p. 643–652, 2012.

SUN, Y. *et al.* Luminescent properties and energy transfer of Gd³⁺/Eu³⁺ co-doped cubic CaCO₃. **Journal of Luminescence**, v. 178, p. 307–313, 2016.

SUNARSO, J. *et al.* Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 57–77, 2017.

SUMITHRA, S.; JAYA, N. V. Structural, optical and magnetization studies of Fe-doped CaSnO₃ nanoparticles via hydrothermal route. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 5, p. 4048–4057, 2018.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, p. 37–46, 1968.

TEIXEIRA, A. R. F. A. **Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO₃ ou TiO₂ como catalisador.** Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

TEIXEIRA, A. R. F. A. *et al.* SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method — Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 369, n. October 2018, p. 181–188, 2019.

TEJUCA, L. G; FIERRO, J. L. G. **Em Properties and Applications of Perovskites — Type Oxides**, Dekker, New York, 1993.

UPADHYAY, S; KAVITHA, P. Lanthanum doped barium stannate for humidity sensor. **Materials Letters**, v. 61, n. 8–9, p. 1912–1915, 2007.

VILELA, V. B. **Síntese de transportadores sólidos de oxigênio à base de níquel e ferro:** Influência da razão La:Fe na reatividade. 2016. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Química do Petróleo, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

WANG, W. *et al.* Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst CaSnO₃ with microcube morphology. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 3, p. 186–189, 2009.

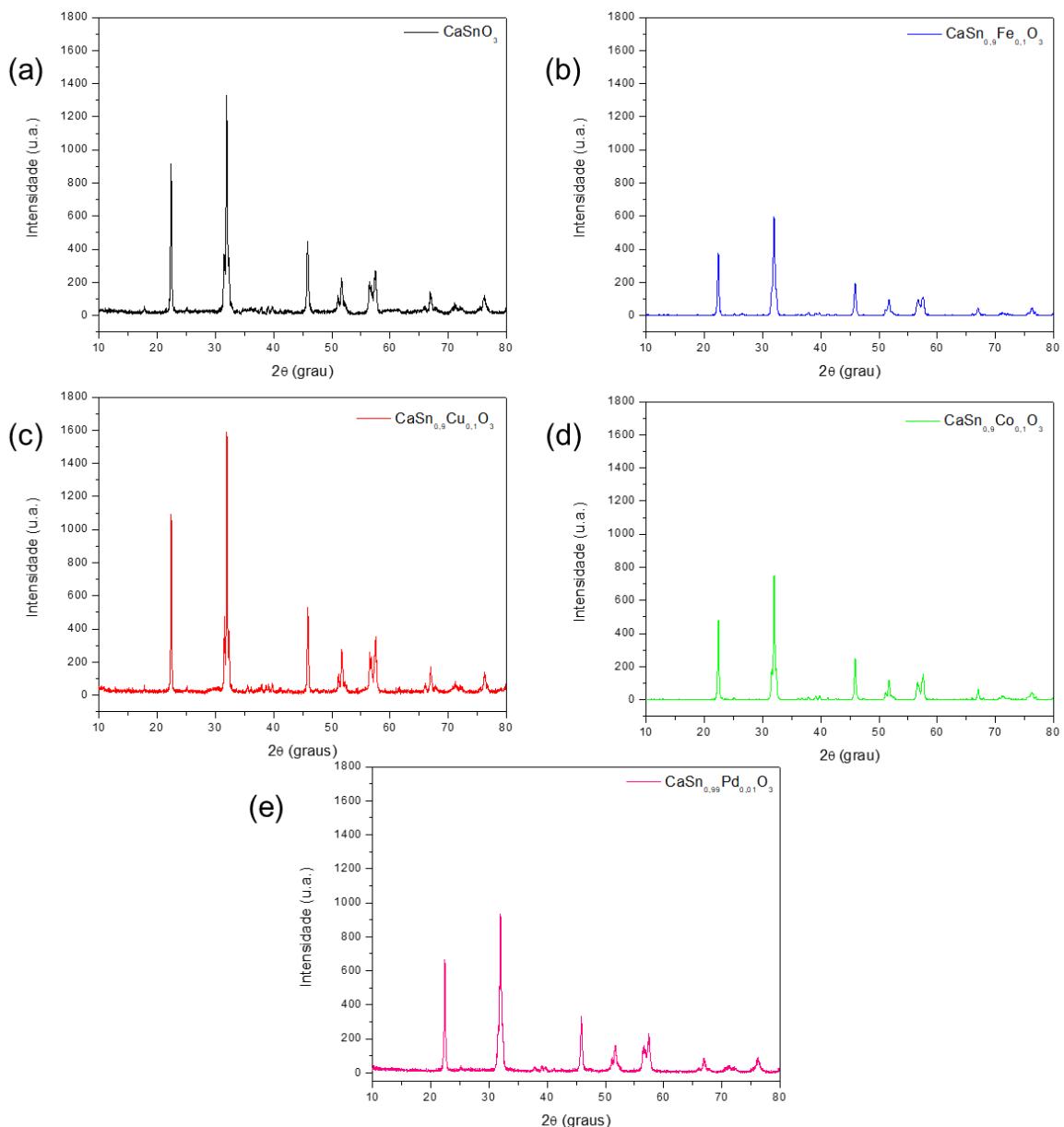
- WANG, W. *et al.* Microwave hydrothermal synthesis of MSnO_3 ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$): Effect of M^{2+} on crystal structure and photocatalytic properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 4, p. 1893–1902, 2014.
- WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO_2 - and ZnO -based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19–49, 2019.
- WU, C. H.; CHANG, H. W.; CHERN, J. M. Basic dye decomposition kinetics in a photocatalytic slurry reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 336–343, 2006.
- YIN, S. *et al.* Preparation of nitrogen-doped titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 2996–3001, 2003.
- ZHANG, W.; TANG, J.; YE, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ca, Sr, and Ba}$) photocatalysts. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 7, p. 1859–1871, 2007.
- ZHANG, J. *et al.* Optical transition and thermal quenching mechanism in $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 612, p. 204–209, 2014.
- ZHAO, H. *et al.* Synthesis and luminescent properties of a new cyan afterglow phosphor $\text{CaSnO}_3:\text{Gd}^{3+}$. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 2750–2755, 2017.
- ZHENG, H. L. *et al.* Vibrational spectra of CaGa_2O_4 , Ca_2GeO_4 , CaIn_2O_4 and CaSnO_3 prepared by electrospinning. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 108, n. 2, p. 465–473, 2012.
- ZHONG, F. *et al.* Structural evolution of alkaline earth metal stannates MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ca, Sr, and Ba}$) photocatalysts for hydrogen production. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42474–42481, 2016.
- ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881–1885, 2002.

APÊNDICE

APÊNDICE I

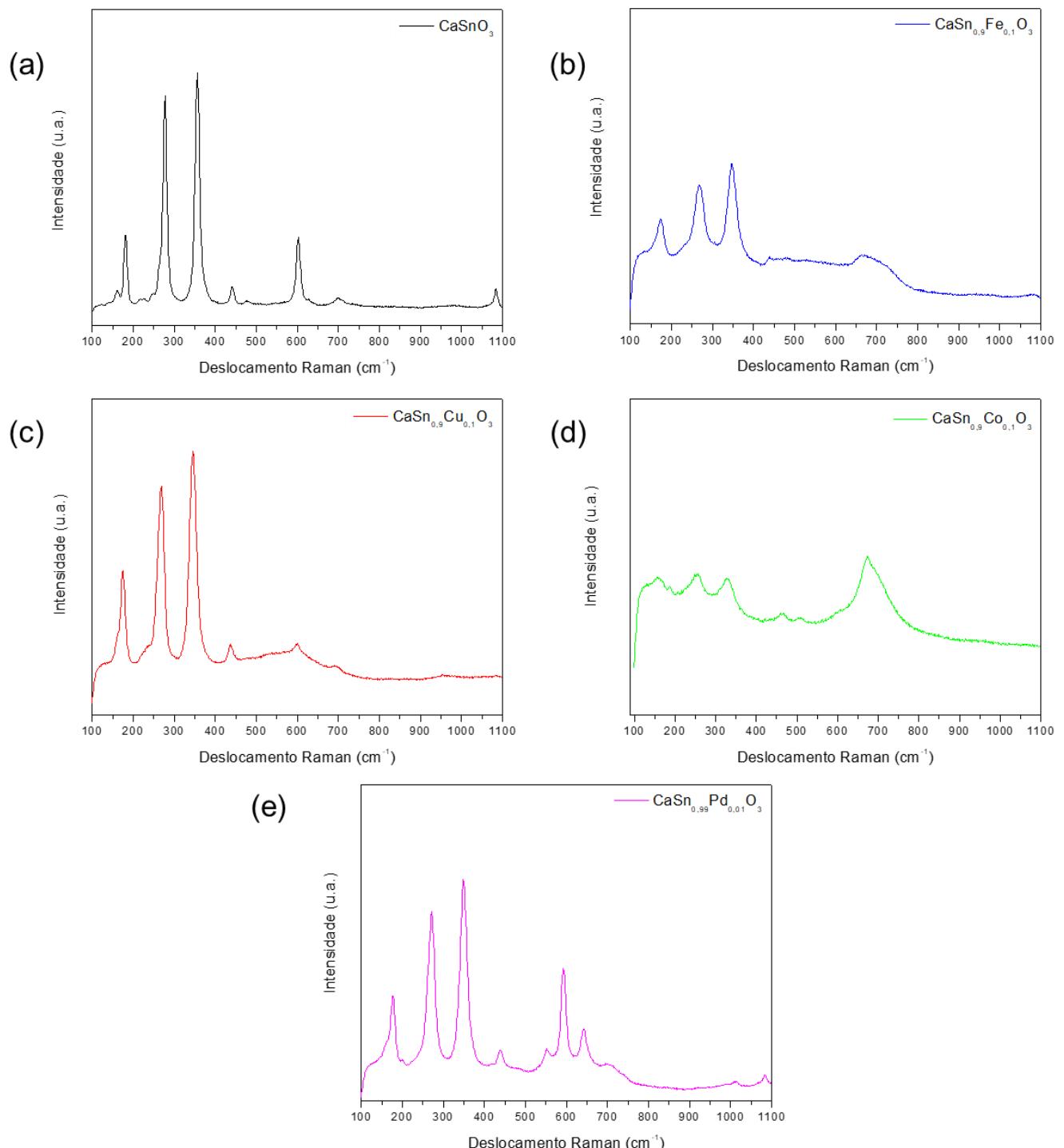
Neste Apêndice estão contidos os difratogramas e os espectros Raman das perovskitas CaSnO_3 , $\text{CaSn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaSn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ e $\text{CaSn}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$ sintetizadas pelo método Pechini com a etapa de tratamento térmico em atmosfera oxidante (O_2) a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 600 min, com subsequente calcinação em $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 240 min.

Figura 1 – Difratograma das perovskitas sintetizadas com a etapa de calcinação em atmosfera oxidante.



Fonte: próprio autor.

Figura 2 – Espectro Raman das perovskitas sintetizadas com a etapa de calcinação em atmosfera oxidante.

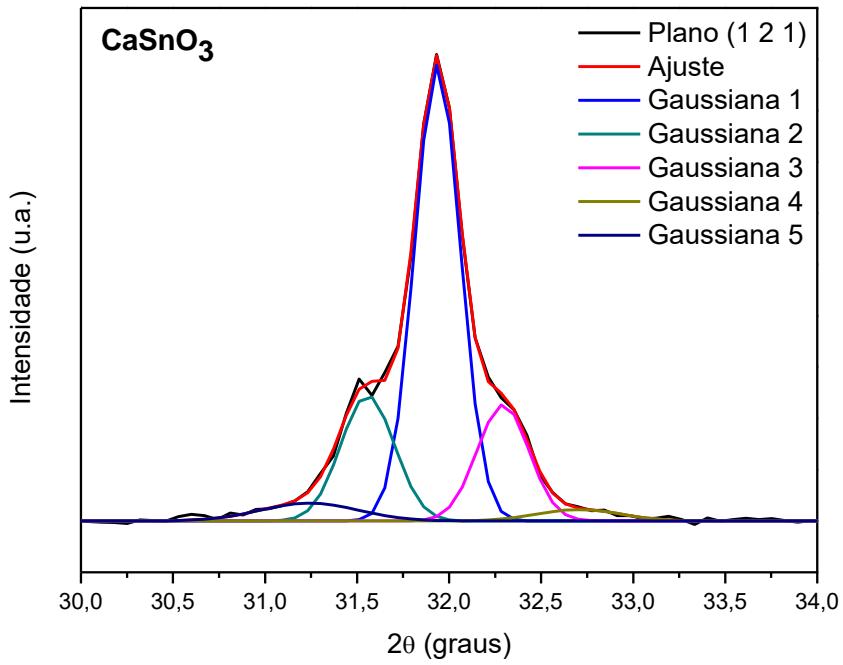


Fonte: próprio autor.

APÊNDICE II

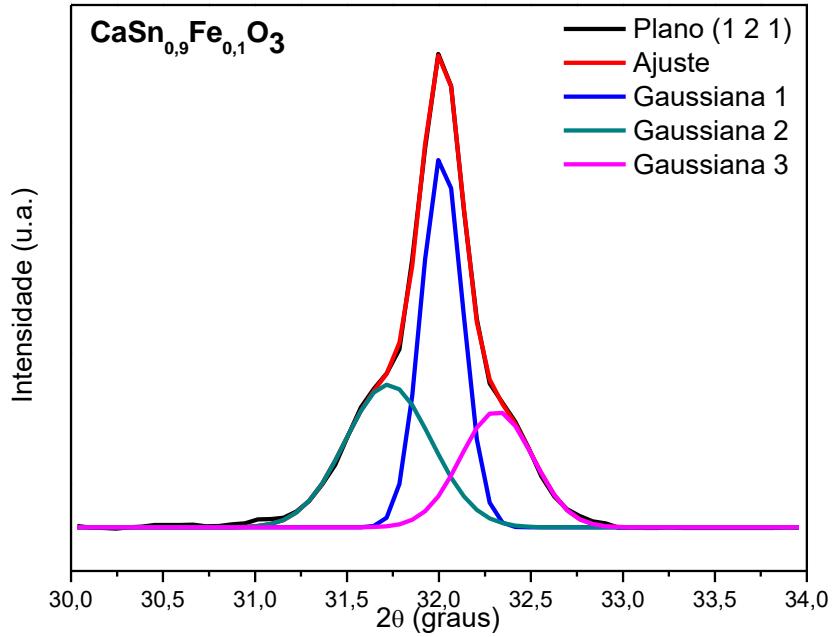
Neste Apêndice são apresentados os gráficos originados a partir das deconvoluções, as quais foram obtidas pelo programa *Peak Fit*, do pico referente ao plano (1 2 1) de cada um dos estanatos sintetizados no presente trabalho.

Figura 3 – Deconvolução do pico referente ao plano (1 2 1) do CaSnO_3 .



Fonte: próprio autor.

Figura 4 – Deconvolução do pico referente ao plano (1 2 1) do $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

Figura 5 – Deconvolução do pico referente ao plano (1 2 1) do $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$.

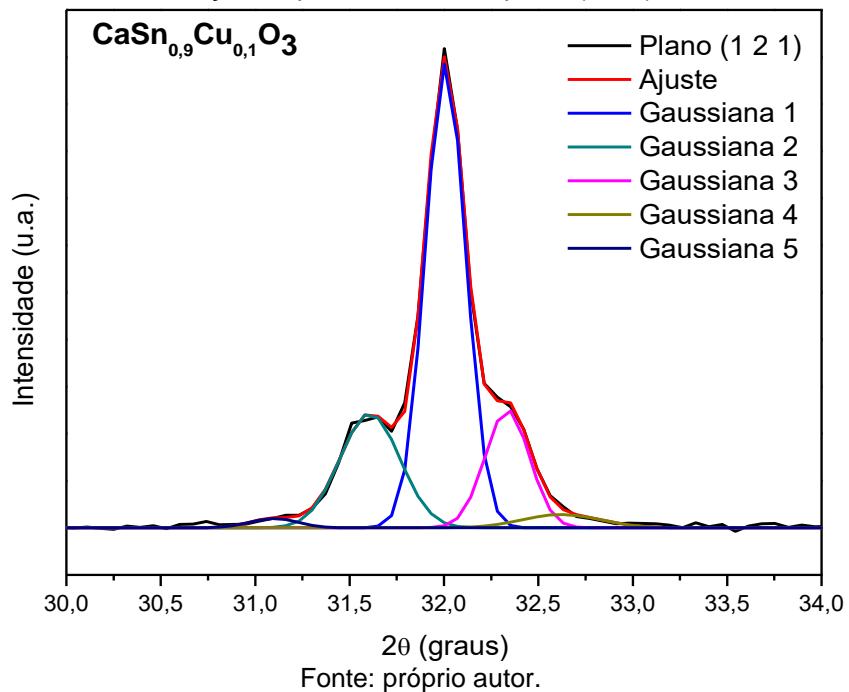


Figura 6 – Deconvolução do pico referente ao plano (1 2 1) do $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$.

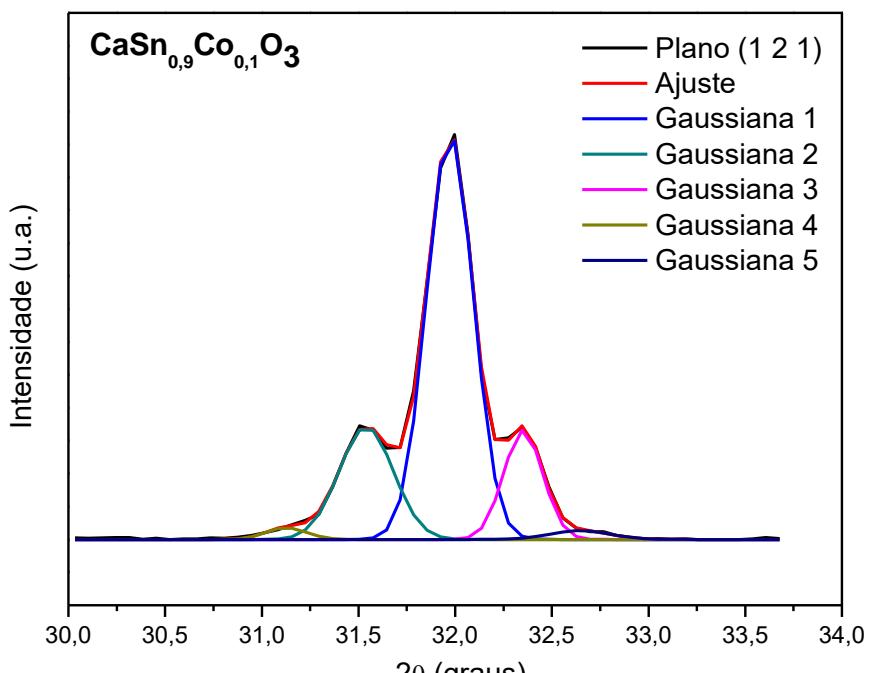
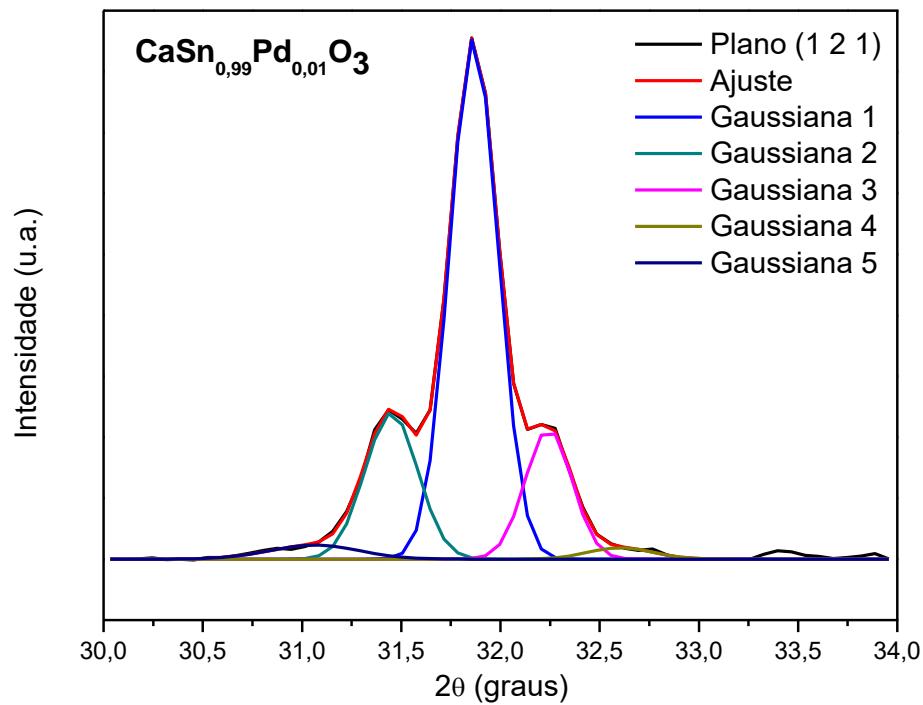


Figura 7 – Deconvolução do pico referente ao plano (1 2 1) do $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$.

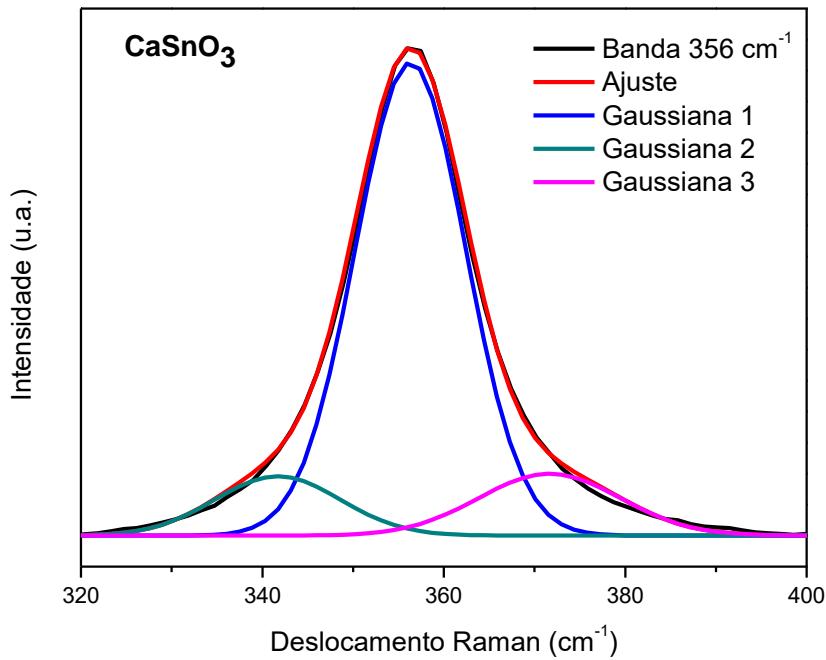


Fonte: próprio autor.

APÊNDICE III

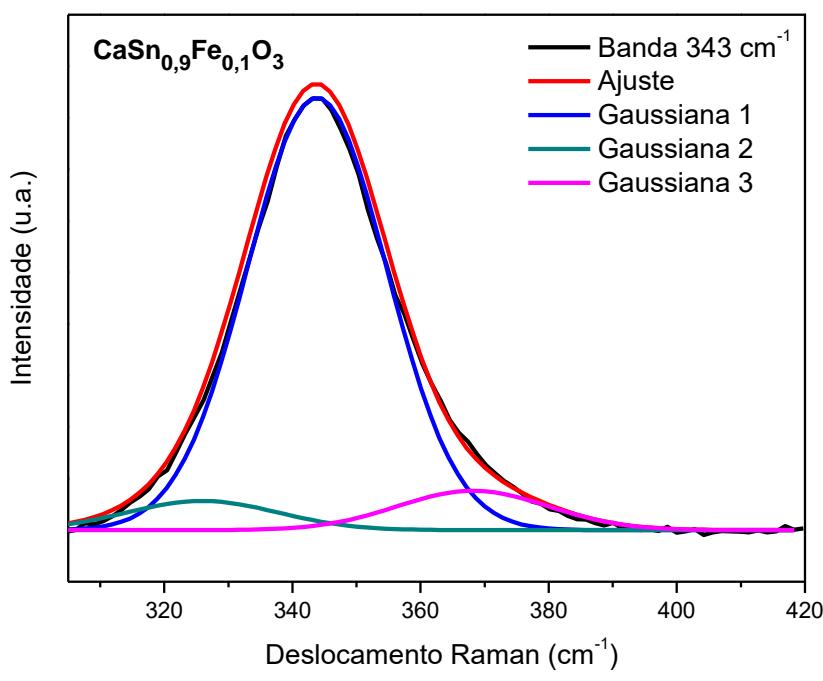
Neste Apêndice são apresentados os gráficos originados a partir das deconvoluções, as quais foram obtidas pelo programa *Peak Fit*, do pico referente a banda em torno de 350 cm^{-1} no espectro Raman de cada um dos estanatos sintetizados no presente trabalho.

Figura 8 – Deconvolução banda em de 356 cm^{-1} do CaSnO_3 .



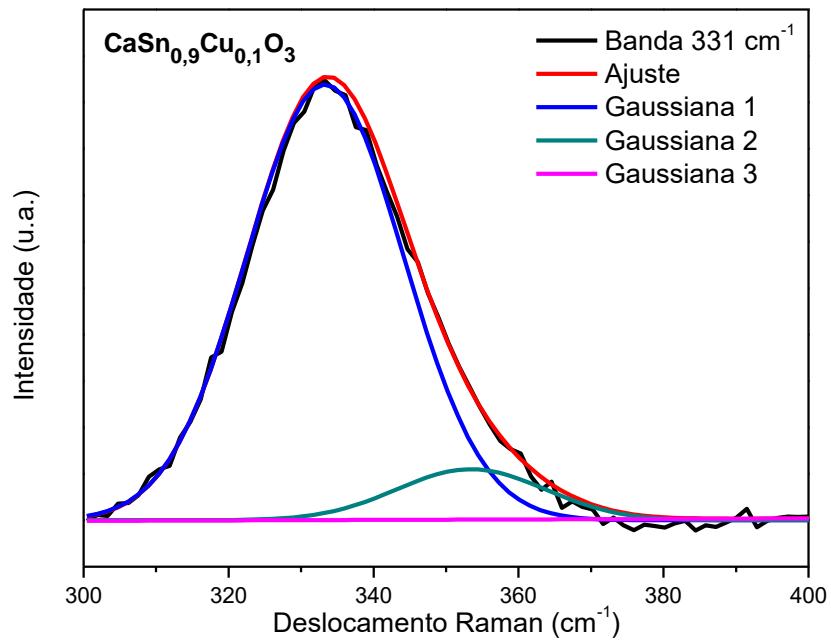
Fonte: próprio autor.

Figura 9 – Deconvolução banda em de 343 cm^{-1} do $\text{CaSn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$.



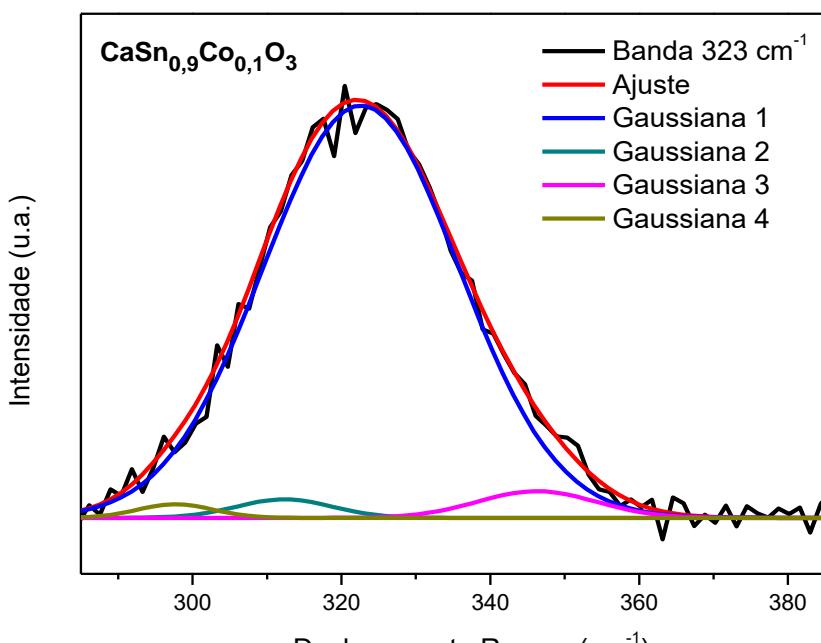
Fonte: próprio autor.

Figura 10 – Deconvolução banda em de 331 cm^{-1} do $\text{CaSn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$.



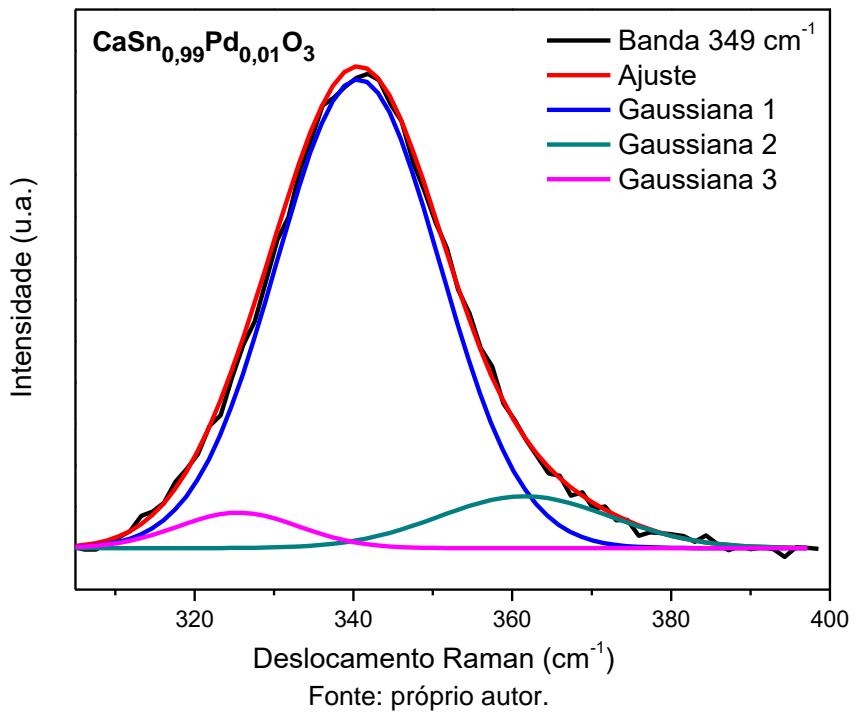
Fonte: próprio autor.

Figura 11 – Deconvolução banda em de 323 cm^{-1} do $\text{CaSn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$.



Fonte: próprio autor.

Figura 12 – Deconvolução banda em de 349 cm^{-1} do $\text{CaSn}_{0,99}\text{Pd}_{0,01}\text{O}_3$.

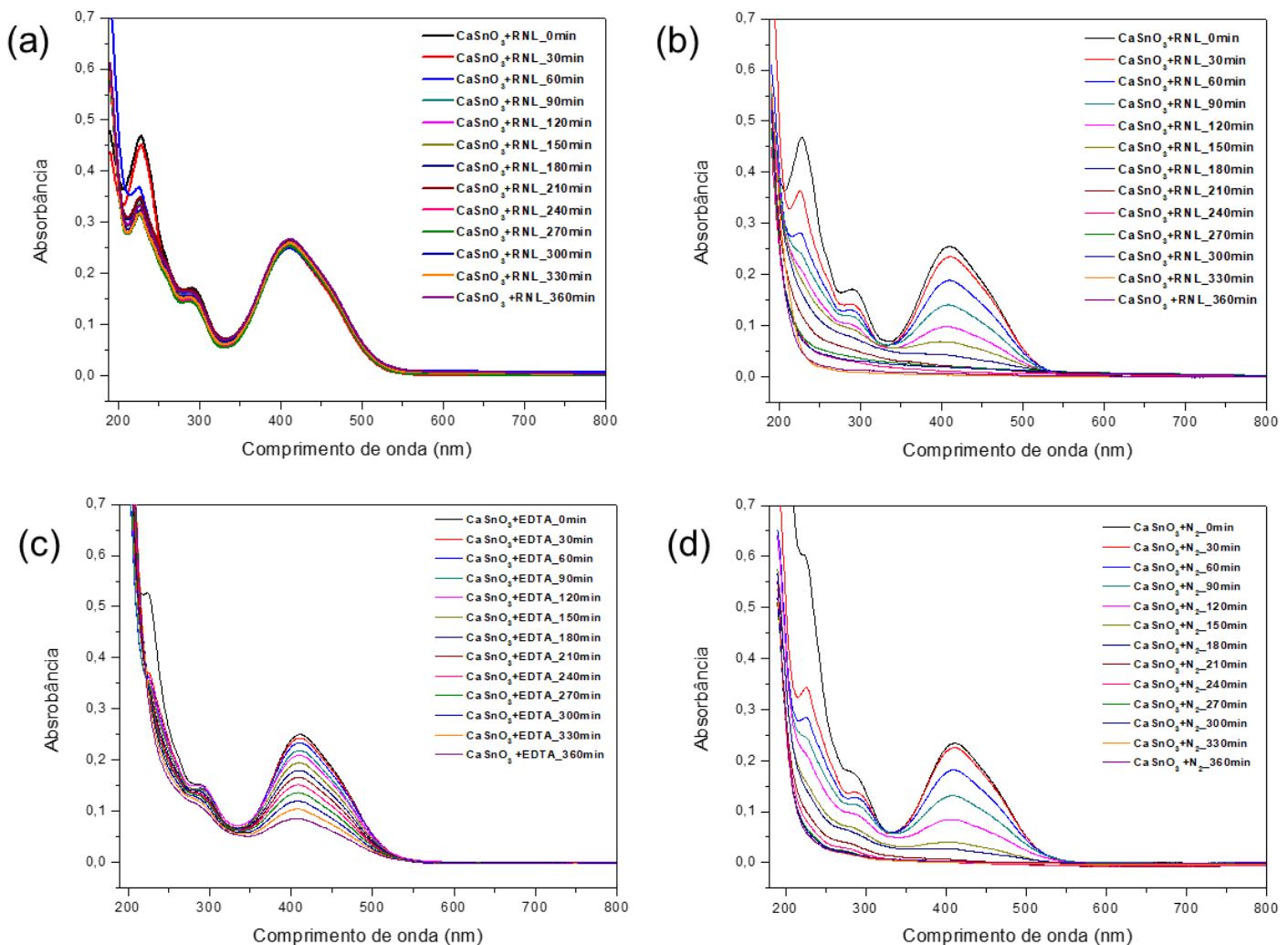


Fonte: próprio autor.

APÊNDICE IV

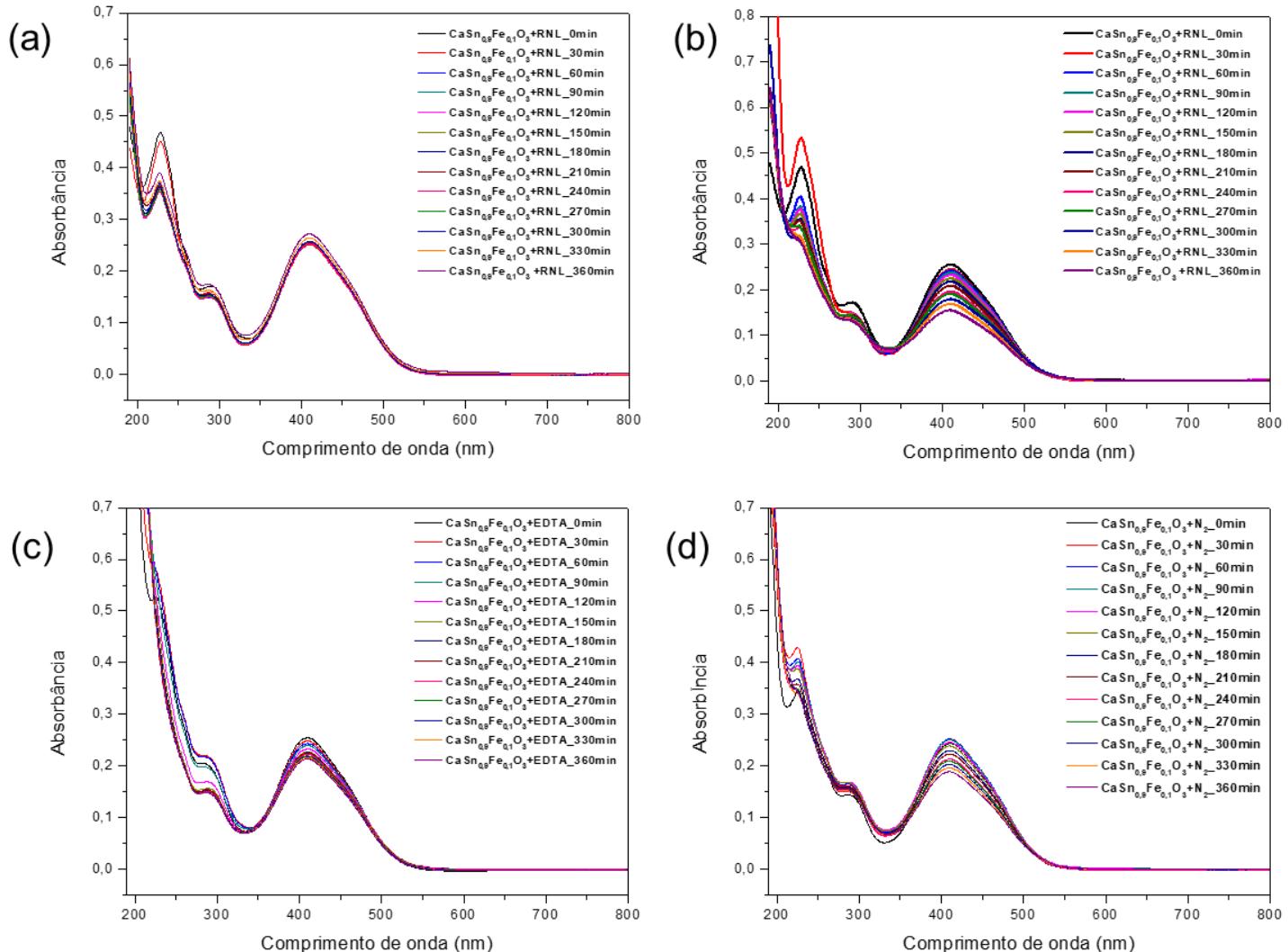
Neste Apêndice são apresentados os espectros de absorção molecular no UV-Vis das alíquotas retiradas nos testes de adsorção e nas reações de fotodegradação do RNL (sem e com a presença dos supressores) para todos os materiais.

Figura 13 – Curvas dos testes de a) adsorção, b) fotodegradação do RNL, c) fotodegradação com a presença do EDTA e d) fotodegradação com borbulhamento de N_2 utilizando o photocatalisador $CaSnO_3$.



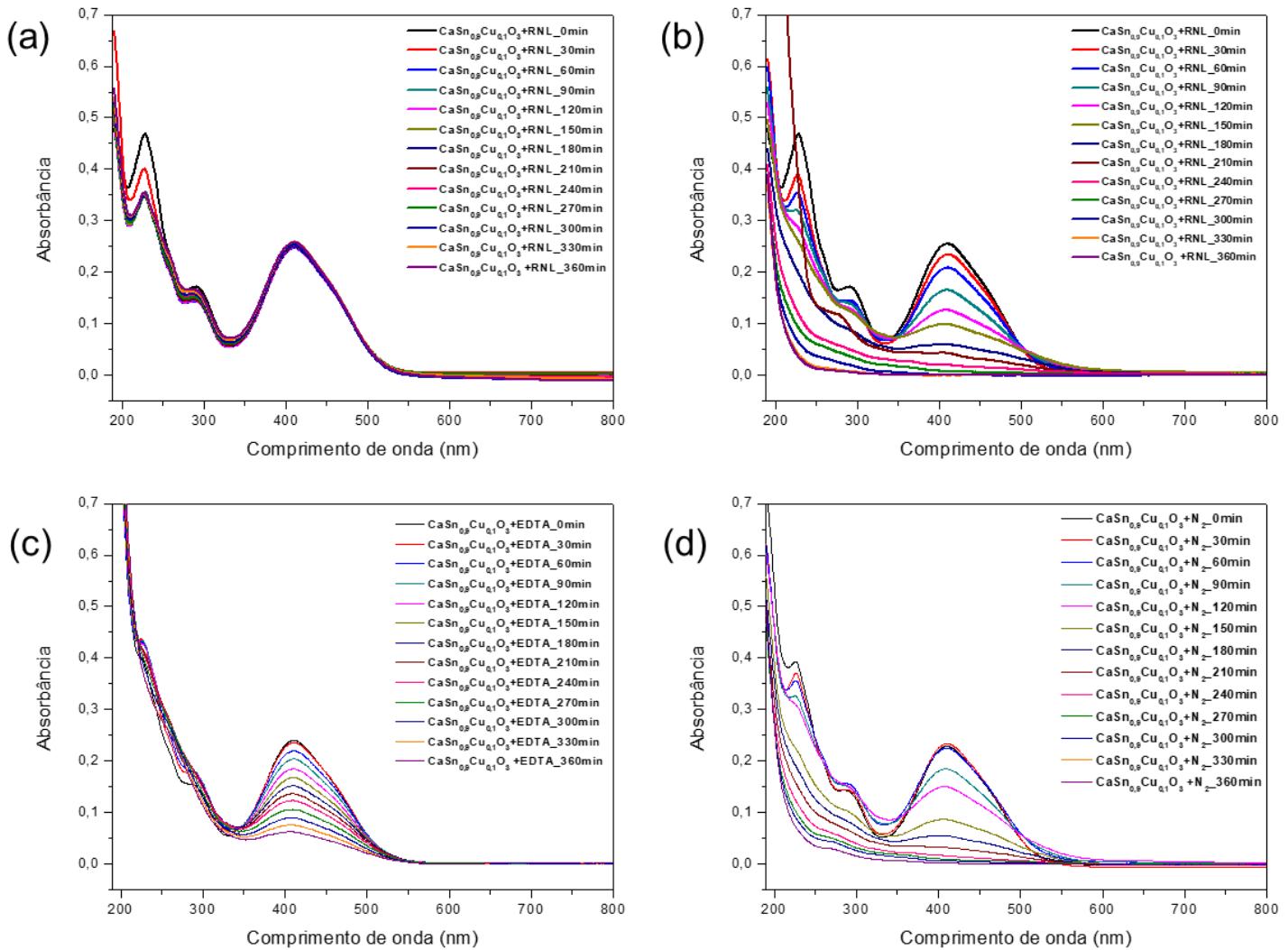
Fonte: próprio autor.

Figura 14 – Curvas dos testes de a) adsorção, b) fotodegradação do RNL, c) fotodegradação com a presença do EDTA e d) fotodegradação com borbulhamento de N₂ utilizando o photocatalisador CaSn_{0,9}Fe_{0,1}O₃.



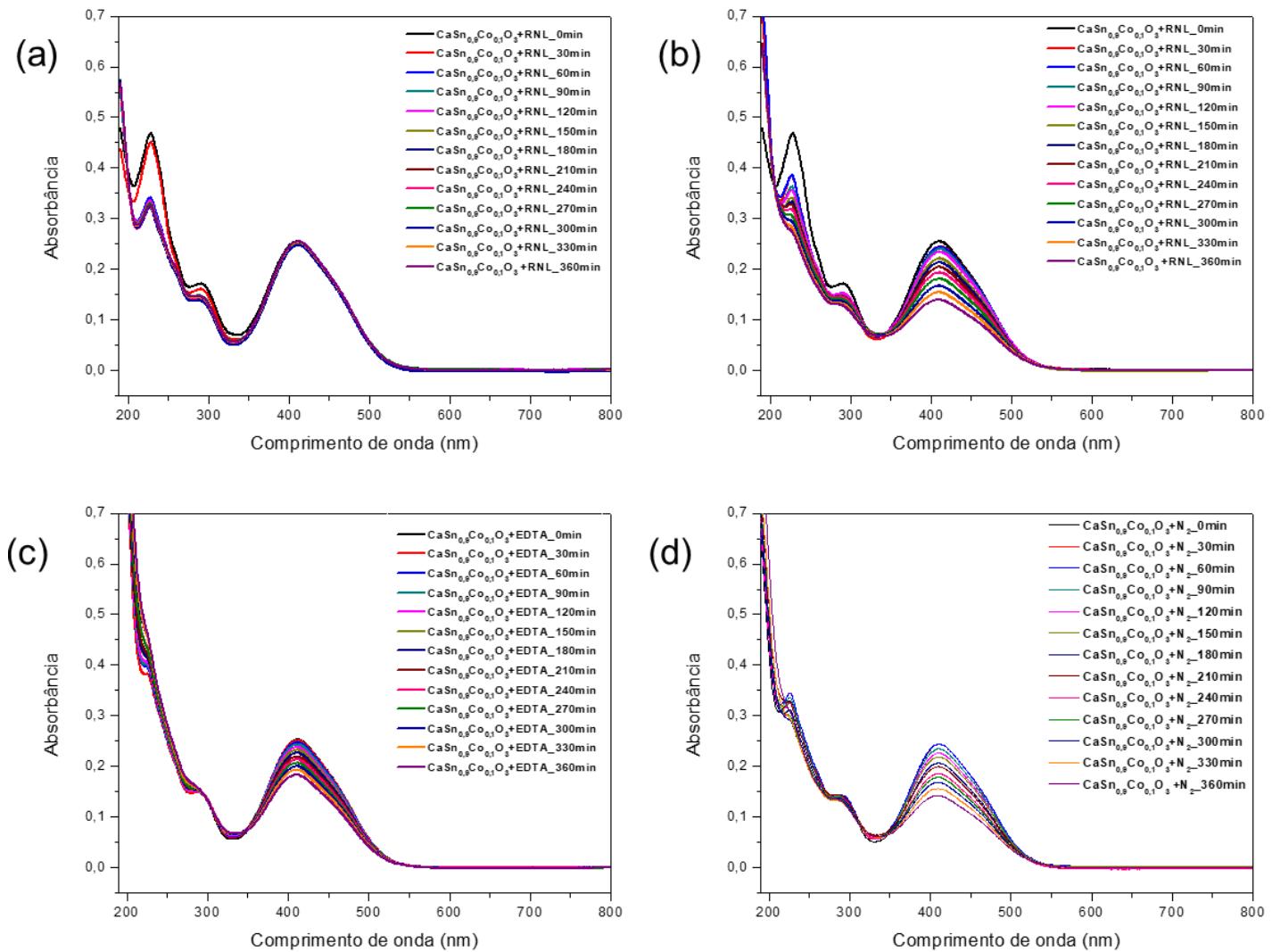
Fonte: próprio autor.

Figura 15 – Curvas dos testes de a) adsorção, b) fotodegradação do RNL, c) fotodegradação com a presença do EDTA e d) fotodegradação com borbulhamento de N_2 utilizando o photocatalisador $CaSn_{0,9}Cu_{0,1}O_3$.



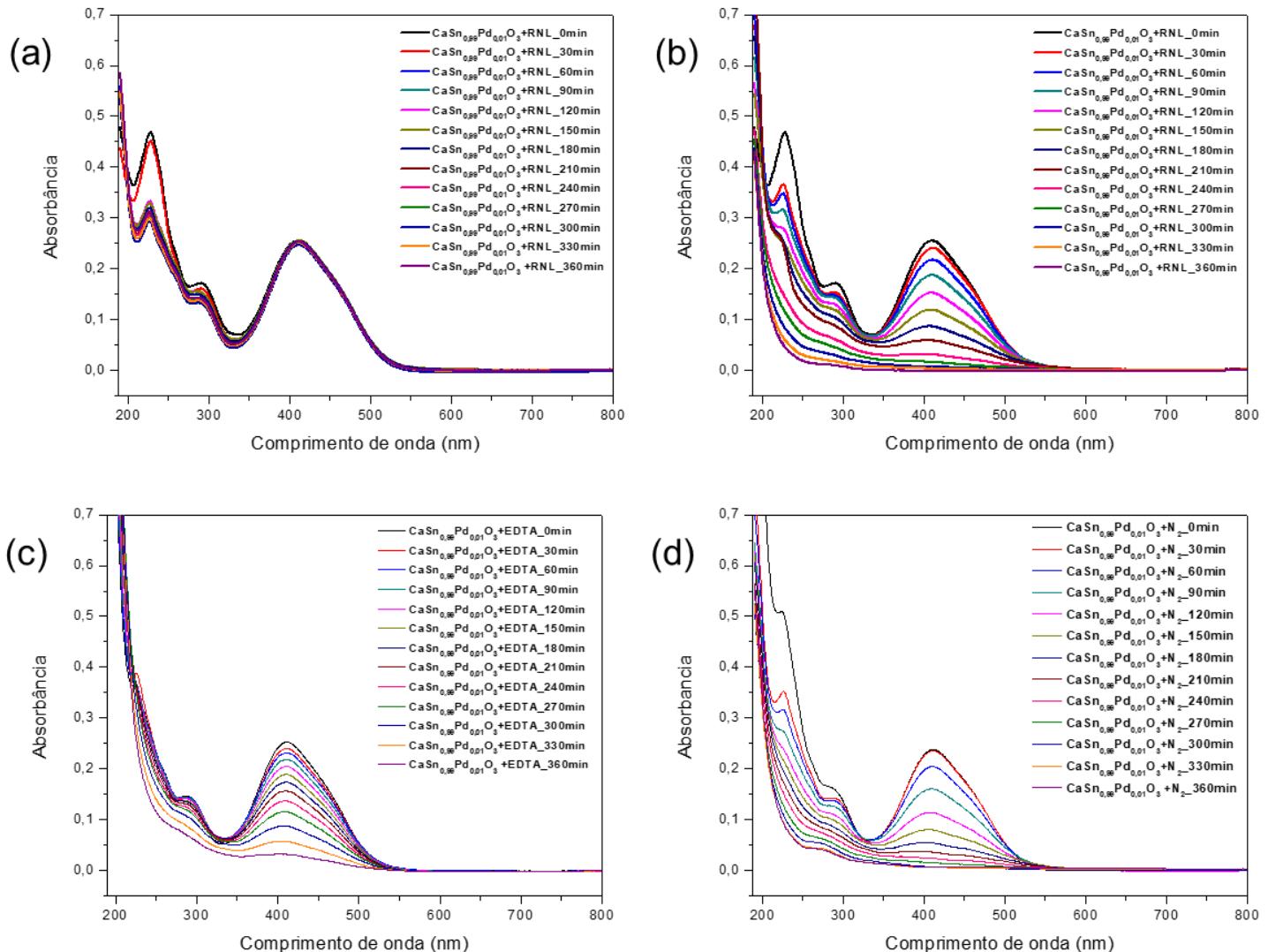
Fonte: próprio autor.

Figura 16 – Curvas dos testes de a) adsorção, b) fotodegradação do RNL, c) fotodegradação com a presença do EDTA e d) fotodegradação com borbulhamento de N_2 utilizando o photocatalisador $CaSn_{0,9}Co_{0,1}O_3$.



Fonte: próprio autor.

Figura 17 – Curvas dos testes de a) adsorção, b) fotodegradação do RNL, c) fotodegradação com a presença do EDTA e d) fotodegradação com borbulhamento de N_2 utilizando o photocatalisador $CaSn_{0,99}Pd_{0,01}O_3$.



Fonte: próprio autor.