



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**Perovskita à base de SrSnO_3 , caracterizada por EPR, e modificada
com prata ou cobre, aplicada em fotocatalise**

Adervando Sebastião da Silva

João Pessoa – PB – Brasil

SAPIENTIA EDIFICAT



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

Perovskita à base de SrSnO_3 , caracterizada por EPR, e modificada com prata ou cobre, aplicada em fotocatalise

Adervando Sebastião da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof.^a Dr.^a Ieda Maria Garcia dos Santos

2º Orientador: Dr. André Luiz Menezes de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

João Pessoa – PB – Brasil

Perovskita à base de SrSnO_3 , caracterizada por EPR, e modificada com prata ou cobre, aplicada em fotocatalise.

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Adervando Sebastião da Silva e aprovado pela banca examinadora em 26 de junho de 2024.

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente

Dr. André Luiz Menezes de Oliveira
2º Orientador

Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Coorientadora

Documento assinado digitalmente
gov.br CARLOS ALBERTO PASKOCIMAS
Data: 26/06/2024 12:27:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Examinador

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
Examinador

Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Examinador

Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Examinadora

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586p Silva, Adervando Sebastiao da.

Perovskita à base de SrSnO_3 , caracterizada por EPR, e modificada com prata ou cobre, aplicada em fotocatalise / Adervando Sebastiao da Silva. - João Pessoa, 2024.

107 f. : il.

Orientação: Iêda Maria Garcia dos Santos, André Luiz Menezes De Oliveira.

Coorientação: Ary da Silva Maia.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Perovskita. 2. SrSnO_3 . 3. Fotocatalise. 4. Estanatos alcalinos terrosos. 5. Deposição de prata. 6. Dopagem com cobre. I. Santos, Iêda Maria Garcia dos. II. Oliveira, André Luiz Menezes de. III. Maia, Ary da Silva. IV. Título.

UFPB/BC

CDU 549.641(043)

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho de tese de Doutorado a minha esposa Daniella e a minha Vó Aurenize (*in memoriam*) em infinita gratidão por tanto amor e cuidado em absolutamente todos os momentos”.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus em todas as suas formas pela permissão da existência consciente e inteligente;
- ✓ A minha família de modo geral: esposa, avó, pais, irmão, tios e sogros por toda ajuda, apoio e incentivo que foram indispensáveis durante a jornada acadêmica;
- ✓ Agradeço especialmente a minha querida e amada esposa Daniella por ser incansavelmente uma coluna que me sustenta de todas as formas mais bonitas e raras que um ser humano possa ter em meio a momentos de muito sol e céu azul e também em meio a dias tempestuosos.
- ✓ Agradeço *in memoriam* de corpo e alma aquela que me cobria todas as noites e me fez o homem que sou hoje, um reflexo de um ser de luz e amor que se materializou em forma de carne, amor, cuidado, conselhos, carinho chamada Aurenize (Aurea). Seu corpo e espírito voltou para o universo se misturando a toda forma de matéria perceptível ou não aos nossos olhos.
- ✓ A Prof.^a Dr.^a. Ieda Maria Garcia Dos Santos, na qual tenho profunda admiração pela orientação, paciência, confiança e incentivo ao longo de todos esses anos de jornada acadêmica. Jamais poderei retribuir todo o conhecimento adquirido através de seus robustos ensinamentos.
- ✓ Ao meu 2º orientador e amigo, o Pesquisador Dr. André Luiz Menezes de Oliveira pelo conhecimento, amizade e parceria ao longo desses anos. Sou privilegiado em poder conviver dia-dia ao seu lado aprendendo massivamente através dos seus conhecimentos emanados com extrema disponibilidade.
- ✓ Ao meu coorientador, o Prof. Dr. Ary da Silva Maia, pelos conhecimentos passados por meio de aulas com umas das melhores didáticas já vista no mundo acadêmico. Gratidão por toda história e parceria.
- ✓ Ao pesquisador e professor Dr. Andrea Folli pela parceria de sucesso que propiciou grandes resultados nesse trabalho;
- ✓ A todos os professores e profissionais do NPE-LACOM;
- ✓ Aos amigos mais que chegados que iniciaram essa caminhada ao meu lado partilhando todos os dias nesse ambiente que é como uma segunda casa para mim: Deoclécio, Gilmário, Adriana, Malu, Marcella, Nayara, Débora, Vanessa, Ana Zélia e Rayssa. A vocês devo momentos impagáveis de todas as situações possíveis de carinho e amor que carregarei comigo até o infinito.

- ✓ A Adriana e Aparecida Pontes por serem um farol que me guiaram até aqui possibilitando dar início a minha vida acadêmica.
- ✓ Aos meus amigos de longa data que sempre tiveram ao meu lado dando todo apoio e suporte que uma pessoa possa ter: Franciely, Eudes, Luciana, Cristiane, Jefferson, Joaferson, entre tantos outros.
- ✓ Aos queridos amigos novos e os de longa data do NPE-LACOM: Susiely, Amanda, Laís Chantelle, Taiane, Denise, Samuel, Eduarda, Lais Colaço, Olivia, Ana Flavia, Lucilane, Malu, Juliana, Alex, Alcides, Marcos Pequeno, Alberto, Geronimo.
- ✓ Aos amigos mais chegados que irmãos dos últimos anos que tem feito os dias serem mais leves, Jessica Luísa, amiga de coração que desconhece limites; Jordan, amigo companheiro de genuína bondade e companheirismo; Glauco, amigo prestativo para todas as horas com disponibilidade ímpar e Eduardo, amigo com coração tão puro e alma tão leve em contraste com sua inteligência massiva.
- ✓ Aos funcionários da pós-graduação;
- ✓ À Capes pelo incentivo financeiro concedido.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	19
LISTA DE TABELAS.....	21
LISTA DE ABREVIACÕES	22
RESUMO.....	23
ABSTRACT.....	24
Capítulo 1: Aspectos Gerais	11
1.1 INTRODUÇÃO.....	11
1.2 OBJETIVO GERAL.....	12
1.2.1 Objetivos Específicos	12
1.3 REVISÃO DA LITERATURA.....	13
1.3.1 Perovskitas: visão geral e estrutura	13
1.3.2 Estanatos de alcalino-terrosos com estrutura perovskita	15
1.3.2.1 Estanato de Estrôncio (SrSnO_3).....	17
1.3.2.2 Métodos de síntese de estanatos de alcalino-terrosos.....	19
1.3.3 Fotocatálise	20
1.3.3.1 Investigação da formação de radicais $\bullet\text{OH}$	23
1.3.3.3 SrSnO_3 aplicado em fotocatálise	25
1.3.3.4 Deposição de Metais nobres e seus efeitos fotocatalíticos.....	28
1.3.3.5 Degradação da Tetraciclina	31
Capítulo 2: Metodologia	33
2.1 Reagentes Químicos	33
2.2. Síntese do SrSnO_3 impregnado com Ag	34
2.3 Síntese do SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ pelo método Pechini modificado	36
2.4 Técnicas de Caracterização	38
2.4.1 Difração de raios - X (DRX)	38
2.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	39
2.4.3 Espectroscopia Raman	39
2.4.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-vis no estado sólido	39
2.4.5 Potencial Zeta	40
2.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM)	40
2.4.7 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	41
2.4.8 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM).....	41
2.5 Testes fotocatalíticos com Ácido Tereftálico.....	42
2.6 Fotodegradação de Tetraciclina.....	43

Capítulo 3: Resultados e discussão	44
3.1. Síntese e caracterização do SrSnO ₃	45
3.2. Síntese e aplicação do Ag _x @SrSnO ₃	53
3.2.1 Caracterização estrutural e morfológica dos compósitos	53
3.2.1.1 Difratomia de Raios-X.....	53
3.2.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho	56
3.2.1.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) .	57
3.2.1.4 Potencial Zeta	59
3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	60
3.2.2 Testes Fotocatalíticos.....	62
3.2.2.1. Fotohidroxilação do ácido tereftálico (TA).....	62
3.2.2.2 Degradação da Tetraciclina	65
3.3 Síntese e aplicação do SrSnO ₃ :Cu.....	68
3.3.1 Caracterização estrutural do SrSnO ₃ :Cu.....	68
3.3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho	68
3.3.1.2 Espectroscopia Raman	70
3.3.1.3 Difratomia de Raios-X.....	71
3.3.1.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) .	74
3.3.1.6 Potencial Zeta	76
3.3.2 Aplicações do sistema SrSnO ₃ :Cu.....	77
3.3.2.1 Testes fotocatalíticos do sistema SrSnO ₃ :Cu	77
3.3.2.2 Testes antimicrobianos do sistema SrSnO ₃ :Cu	78
CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES	79
CAPÍTULO 5: PERSPECTIVAS DE TRABALHOS.....	80
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS.....	81
APÊNDICE: Sistema Cu@SrSnO ₃	97
Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (IV).....	97
Difratomia de Raios-X	98
Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)	99
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	100
Geração de radicais OH Monitorados por Espectrofluorimetria	101
Difração de Raios-X após teste de exposição à radiação UV-C em água	103
Testes Fotocatalíticos de Fotohidroxilação do Ácido Tereftálico com SrCO ₃	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da estrutura da perovskita ABO_3 detalhando o sítio octaédrico no cátion B e dodecaédrico no cátion A.	13
Figura 2- Representação estrutural das perovskitas $BaSnO_3$, $SrSnO_3$ e $CaSnO_3$	17
Figura 3-Esquema simplificado da fotoativação do catalisador.....	21
Figura 4- Espécies reativas de oxigênio geradas nas etapas de redução fotocatalítica e oxidação de oxigênio e água.....	22
Figura 5- Reação de fotohidroxilação do ácido tereftálico	24
Figura 6- Etapas de formação da resina polimérica pelo método Pechini modificado... 35	
Figura 7- Fluxograma de síntese dos sistemas $SrSnO_3$ e $SrSnO_3:Cu$	36
Figura 8- Representação esquemática do sistema reacional utilizado para os ensaios de fotodeposição.....	37
Figura 9- Etapas da reação de fotohidroxilação do ácido tereftálico.....	43
Figura 10- Etapas de fotodegradação da Tetraciclina.....	44
Figura 11- Caracterização da amostra $SrSnO_3$. (a) Padrão de DRX; (b) espectro Raman; (c) espectro infravermelho; (d) UV-vis com valor E_g (inset).	45
Figura 12- Imagem HRTEM e espectros EDX coletados em duas regiões diferentes confirmando a formação de $SrSnO_3$ e a presença de $SrCO_3$ como fase secundária	45
Figura 13- (a) imagem HAADF-STEM do cristal orientado ao longo da direção $\langle 201 \rangle$; (b) Transformada Rápida de Fourier.....	46
Figura 14- - Espectros EPR CW de banda X de $SrSnO_3$ não tratado, irradiado em diferentes comprimentos de onda.	48
Figura 15- Espectros EPR CW de banda X de $SrSnO_3$ medidos à temperatura ambiente. (a) antes (ii) e depois (iii) da irradiação de 450 nm; (b) antes (ii) e depois (iii) do tratamento em atmosfera redutora; (c, d) espectro experimental (preto) e simulado (vermelho) de a.iii (quadrados azuis na figura (d) destacam ressonâncias associadas a impurezas de Fe^{3+} (não simuladas) presentes na amostra); (e) intensidade máxima de sinal da espécie Sn_{II}^{3+} em intervalos de tempo regulares após desligar a lâmpada de 450 nm; (f) cinética da intensidade do sinal Sn_{II}^{3+} EPR após desligar a lâmpada. O espectro i refere-se ao padrão interno (dpph).....	49
Figura 16- Padrões de DRX das amostras $Ag_x@SSO$ a) e $Ag_xAF@SSO$ b).....	53

Figura 17- Valores de infravermelho dos Sistemas SrSnO_3 , $\text{Ag}_x@SSO$ a) e $\text{Ag}_x\text{AF}@SSO$ b)	55
Figura 18- (a) Espectros de absorvância para $\text{Ag}_x@SSO$; (b) Espectros de absorvância para $\text{Ag}_x\text{AF}@SSO$; (c) Band gap direto para $\text{Ag}_x@SSO$; (d) Band gap direto para $\text{Ag}_x\text{AF}@SSO$; (e) Band gap indireto para $\text{Ag}_x@SSO$; (f) Band gap indireto para $\text{Ag}_x\text{AF}@SSO$	57
Figura 19- Potencial Zeta do sistema $\text{Ag}_x@SrSnO_3$	60
Figura 20- Imagens de FE-SEM das amostras de: a) SrSnO_3 ; b) $\text{Ag}@SSO_{1,25}$; c) $\text{Ag}@SSO_{2,5}$; d) $\text{Ag}@SSO_{5,0}$	61
Figura 21- Intensidade de fluorescência em 426 nm em função do tempo para o sistema SSO e $\text{Ag}_x@SSO$	61
Figura 22- Intensidade de fluorescência em 426 nm em função do tempo para o sistema SSO e $\text{Ag}_x\text{AF}@SSO$	63
Figura 23- Porcentagem e curvas de degradação da tetraciclina do sistema SrSnO_3 , $\text{Ag}_x@SrSnO_3$ e $\text{Ag}_x\text{AF}@SrSnO_3$	64
Figura 24- Espectros de absorvância, (a) Fotolise; (b) SSO; (c) $\text{Ag}@SSO_{0,625}$; (d) $\text{AgAF}@SSO_{0,625}$; (e) $\text{Ag}@SSO_{5,0}$; (f) $\text{AgAF}@SSO_{2,5}$	66
Figura 25- Esquema representativo para fotocatalise do composto $\text{Ag}@SrSnO_3$	67
Figura 26- Espectros Infravermelho do SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$	69'
Figura 27- Espectros Raman para o sistema SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$	71
Figura 28- Padrões de DRX para o SrSnO_3 e o sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$	73
Figura 29- - (a) Espectros de absorvância para $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$; (b) Band gap direto e (c) Band gap indireto.....	75
Figura 30- Potencial Zeta para o SrSnO_3 e para o sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$	75
Figura 31- Intensidade de geração de radicais hidroxila para o sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$	76
Figura A 1- Espectros de infravermelho do sistema $\text{Cu}_x@SSO$	105
Figura A 2- Difratoogramas para SSO e $\text{Cu}_x@SSO$	107
Figura A 3- Espectro de absorvância na região do UV-visível do sistema $\text{Cu}@SSO$	106
Figura A 4- Sistema $\text{Cu}_x@SSO$: Band gap direto (a); Band gap indireto (b).	107
Figura A 5- Micrografia da amostra $\text{Cu}@SSO_{5,0}$ do sistema $\text{Cu}@SSO$	108
Figura A 6- Intensidade de fluorescência em 426 nm em função do tempo para o sistema $\text{Cu}_x@SSO$	108

LISTA DE TABELAS

Tabela I- Aplicações de diversas perovskitas.....	15
Tabela II- SrSnO ₃ e suas aplicações.	18
Tabela III- Resumo dos métodos e parâmetros experimentais de síntese de estannatos de metais alcalino-terrosos.....	19
Tabela IV- Marcadores de espécies reativas de oxigênio.	24
Tabela V- Aplicações fotocatalíticas recentes para o SrSnO ₃	27
Tabela VI- Materiais modificados com nanopartículas metálicas.....	30
Tabela VII- Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores e nos testes fotocatalíticos.....	34
Tabela VIII - Massa dos óxidos puros, dopados e depositados para a reação de fotohidroxilação com ácido tereftálico.....	42
Tabela IX- Modos ativos e frequências para o SrSnO ₃	48
Tabela X- Parâmetros spin hamiltonianos de vários centros Sn ³⁺	51
Tabela XI- Parâmetros teóricos e experimentais do sistema SrSnO ₃ , Ag _x @SrSnO ₃ e Ag _x AF@SrSnO ₃	55
Tabela XII- Parâmetros experimentais e teóricos do sistema SrSnO ₃ e SrSnO ₃ :Cu	73

LISTA DE ABREVIÇÕES

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
SC	Semicondutor
E_g	Energia do Band gap
e⁻	Elétron
h⁺	Buraco
eV	Elétron-volts
FWHM	Largura a meia altura, do inglês “full width at half maximum
JCPDS	do inglês “Joint Committee on Powder Diffraction Standards”
ICDD	do inglês “International Centre for Diffraction Data”
POAs	Processos oxidativos avançados
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do UV-vis no estado sólido
MEV-EC	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
STEM	Microscopia eletrônica de varredura e transmissão
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X
SSO	SrSnO ₃
NPs	Nanopartículas
AF	Ácido fórmico
TC	Tetraciclina

RESUMO

A perovskita de SrSnO_3 (SSO) é um material com estrutura ortorrômbica (*Pbnm*) e tem sido foco de inúmeras pesquisas em função de potenciais aplicações tecnológicas como: capacitores, sensores de gases, sensores de umidade entre outras. Nos últimos anos vem crescendo o número de trabalhos em que esse material vem sendo empregado com sucesso em outras áreas importantes como a catálise e fotocatalise. Nesse trabalho, fotocatalisadores à base de SrSnO_3 puro e dopado com Cu^{2+} foram sintetizados pelo método de Pechini modificado em uma temperatura de calcinação de $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Também foi realizada a fotodeposição de Ag na superfície do material utilizando radiação UV-C, $\text{Ag}@SSO$. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IR), na região do Ultravioleta-visível, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM), microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e potencial Zeta. Os sólidos posteriormente foram testados na reação de fotocatalise para geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) por meio da fotohidroxilação do ácido tereftálico, seguido de análise por espectroscopia de fluorescência. Os materiais obtidos tiveram a fase dominante do SrSnO_3 com baixa ou quase nenhuma presença da fase secundária de SrCO_3 . A caracterização do SrSnO_3 por EPR revelou a presença da espécie paramagnética inédita de Sn^{3+} além de outros três tipos de defeitos. Os resultados da avaliação fotocatalítica para o SrSnO_3 demonstraram desempenho satisfatório na geração dos radicais hidroxila, diferentemente do sistema dopado com Cu^{2+} que demonstrou desempenho consideravelmente inferior, podendo ser atribuído inicialmente a uma maior recombinação dos portadores de carga (e^-/h^+) após a entrada do cobre na rede cristalina do SrSnO_3 . O melhor desempenho fotocatalítico observado foi para o sistema $\text{Ag}_x@SSO$, possivelmente associado à interação da prata na superfície da perovskita sequestrando elétrons e impedindo a recombinação dos portadores de carga garantindo assim as reações de oxirredução nas respectivas bandas de valência e condução favorecendo a geração de espécies oxidativas eficientes para reações fotocatalíticas. Por fim a maioria dos sólidos se mostraram promissores quanto à sua atividade fotocatalítica em degradação de Tetraciclina atingindo cerca de 77% e 74% para as amostras $\text{Ag}@SSO_{0,625}$ e $\text{AgAF}@SSO_{0,625}$ respectivamente. Já para a fotohidroxilação de ácido tereftálico os sólidos $\text{Ag}@SSO_{5,0}$ e $\text{AgAF}@SSO_{2,5}$ demonstraram excelente atividade fotocatalítica na geração do ácido 2-hidroxi-tereftálico.

PALAVRAS-CHAVE: SrSnO_3 , fotocatalise, estannatos alcalinos terrosos, deposição de prata, dopagem com cobre.

ABSTRACT

SrSnO₃ perovskite (SSO) is a material with an orthorhombic structure (Pbnm) and has been the focus of numerous studies due to its potential technological applications, such as capacitors, gas sensors, humidity sensors, among others. In recent years, the number of studies in which this material has been successfully used in other important areas, such as catalysis and photocatalysis, has been increasing. In this work, photocatalysts based on pure SrSnO₃ and doped with Cu²⁺ were synthesized by the modified Pechini method at a calcination temperature of 900 °C for 4 h. Photodeposition of Ag on the surface of the material was also performed using UV-C radiation, Ag@SSO. The obtained powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy, ultraviolet-visible region, Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), scanning transmission electron microscopy (STEM), electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy and zeta potential. The solids were subsequently tested in the photocatalysis reaction for generation of hydroxyl radicals (*OH) through the photohydroxylation of terephthalic acid, followed by analysis by fluorescence spectroscopy. The obtained materials had the dominant phase of SrSnO₃ with low or almost no presence of the secondary phase of SrCO₃. The characterization of SrSnO₃ by EPR revealed the presence of the novel paramagnetic species of Sn³⁺ in addition to three other types of defects. The results of the photocatalytic evaluation for SrSnO₃ demonstrated satisfactory performance in the generation of hydroxyl radicals, unlike the Cu²⁺ doped system, which demonstrated considerably lower performance, which can be initially attributed to a greater recombination of charge carriers (e⁻/h⁺) after the entry of copper into the SrSnO₃ crystal lattice. The best photocatalytic performance observed was for the Ag_x@SSO system, possibly associated with the interaction of silver on the perovskite surface sequestering electrons and preventing the recombination of charge carriers, thus ensuring oxidation-reduction reactions in the respective valence and conduction bands, favoring the generation of efficient oxidative species for photocatalytic reactions. Finally, most of the solids showed promising photocatalytic activity in tetracycline degradation, reaching approximately 77% and 74% for the Ag@SSO_0,625 and AgAF@SSO_0,625 samples, respectively. For the photohydroxylation of terephthalic acid, the solids Ag@SSO_5,0 and AgAF@SSO_2,5 demonstrated excellent photocatalytic activity in the generation of 2-hydroxy-terephthalic acid.

KEY WORDS: SrSnO₃, photocatalysis, alkaline earth stannates, silver deposition, copper doping.

Capítulo 1: Aspectos Gerais

1.1 INTRODUÇÃO

A mitigação de problemas ambientais relacionados à poluição em seus variados tipos, como atmosférica, aquática, e terrestre, tem se tornado uma tarefa desafiadora e crítica para toda a comunidade científica em busca de soluções para a poluição ambiental (Faisal et al., 2019; Luo et al., 2021). Por outro lado, a solução de tais problemas tem fomentado a busca por novos materiais com propriedades cada vez mais específicas que resultam em avanços científicos e tecnológicos.

Nesse contexto, diversos trabalhos relatam o emprego de materiais, a exemplo das perovskitas de metais alcalinos terrosos à base de estannatos com estrutura $MSnO_3$, ($M = Ca^{2+}$, Sr^{2+} e Ba^{2+}), com aplicações voltadas para a catálise e também fotocatalise em soluções ambientais. O presente trabalho tem como foco a perovskita de $SrSnO_3$ (SSO), semicondutor já conhecido na literatura por apresentar aplicações como capacitor, catalisador para células solares, sensor de umidade e gás, baterias de lítio e recentemente também como fotocatalisador (Honorio et al., 2018), além de ter sido nos últimos anos usado em outras aplicações importantes.

Recentemente o SSO tem sido empregado em trabalhos que envolvem: fotodegradação de corantes (Faisal et al., 2019; Honorio et al., 2020; Subhan et al., 2021; Venkatesh et al., 2020), produção de hidrogênio (Gómez-Solís et al., 2019; Taylor et al., 2020), eletrorredução de CO_2 (Pi et al., 2019), tratamento de esgoto, degradação de tolueno, decomposição de fenol e atividade antibacteriana (de Sousa Filho & Weber, 2021; Paszkiewicz-Gawron et al., 2021).

Por outro lado, na literatura são poucos os trabalhos que trazem uma abordagem investigativa do $SrSnO_3$ dopado ou impregnado com Ag ou Cu a exemplo de (Junply et al., 2014; Subhan et al., 2021), revelando assim, um material promissor referente a suas possíveis aplicações catalíticas e fotocatalíticas, e ainda com grande potencial a ser explorado. Portanto, esse trabalho está voltado para a síntese de perovskitas a base de estannato de estrôncio modificado com metais, como Ag e Cu, que possam promover atividade (foto)catalítica capaz para ser utilizada na solução de problemas ambientais, mais especificamente na degradação de fármacos.

1.2 OBJETIVO GERAL

A presente tese propõe a síntese e aplicação de catalisadores tipo perovskitas baseados em estannatos de estrôncio (SrSnO_3) dopadas com diferentes concentrações de Cu e/ou impregnadas com Ag, e avaliar a atividade na degradação fotocatalítica da tetraciclina.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar os parâmetros de síntese do SrSnO_3 dopado com Cu (1, 2 e 5 %, em mol);
- Avaliar a influência das diferentes concentrações do metal dopante Cu na organização a curto e longo alcance da perovskita de SrSnO_3 ;
- Otimizar a fotodeposição de prata sobre as perovskitas de SrSnO_3 , utilizando radiação UV-C;
- Avaliar a formação de radicais hidroxila durante a fotocatalise, utilizando o ácido tereftálico como sonda
- Aplicar os sólidos obtidos na reação de fotodegradação de fármacos, mais especificamente da tetraciclina.

1.3 REVISÃO DA LITERATURA

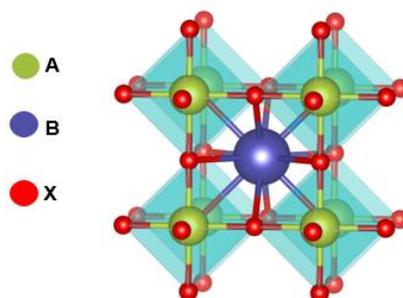
1.3.1 Perovskitas: visão geral e estrutura

Em um contexto histórico, o termo perovskita refere-se a um grupo de óxidos com estrutura e fórmula básica do tipo ABO_3 oriundos do material $CaTiO_3$ sendo descrito pela primeira vez por Gustav Rose na década de 1830 que nomeou o mineral em homenagem ao mineralogista russo A. Von Perovski. Quase 100 anos depois, por volta de 1940, uma série de trabalhos publicados foram voltados para descrição das propriedades estruturais, físicas e químicas da perovskita a fim de derivar materiais para aplicações modernas (Alhashmi et al., 2023; Garba et al., 2020).

Dessa maneira, com relação a sua estrutura, os materiais com estrutura perovskita também foram relatados como tendo uma fórmula geral de ABX_3 ou A_2BX_4 , com A e B denotando cátions enquanto X indica um grupo aniônico que mantém A e B juntos por meio de ligação predominantemente iônica. Átomos e moléculas como oxigênio, flúor (-F) ou metil (-CH₃) constituem o ânion X (Bin Adnan et al., 2018; L. Liang et al., 2023).

Sendo assim, objetivando um melhor vislumbre da estrutura das perovskitas, a Figura 1 traz a representação estrutural das mesmas. Com intuito de facilitar a compreensão da imagem basta supor a projeção de um cubo em que A encontra-se nos vértices, B no centro que está cercado por átomos de oxigênio (O) localizados nos centros de cada face em um arranjo octaédrico BO_6 . A partir da visualização por outro ângulo com ênfase no cátion A é possível notar que o mesmo está rodeado por 12 átomos de oxigênio conferindo-lhe um arranjo dodecaédrico (Honorio et al., 2018).

Figura 1- Representação esquemática da estrutura da perovskita ABX_3 .



Fonte: Autor.

De acordo com a literatura, as perovskitas estão divididas em dois grupos: perovskitas de óxido inorgânico (ABO_3) e perovskitas halogenadas, que podem ser inorgânicas ou orgânico-inorgânicas (híbridas) (Alhashmi et al., 2023). Diversos materiais à base de óxidos complexos cristalizam com estrutura da perovskita ABO_3 e desempenham um papel importante na química dos materiais e na física dos sistemas condensados ao longo das últimas décadas, em virtude de inúmeras aplicações, tais como: capacitores cerâmicos, piezoelétricos, supercondutores de alta temperatura, materiais não lineares, materiais de magnetorresistência gigantesco, dielétricos de ultra-alta frequência de alta qualidade, condutores iônicos e multiférricos, sendo essas apenas algumas das aplicações de perovskitas baseadas no sistema de óxido (Belous et al., 2021).

Cristalograficamente, a estrutura ideal de uma perovskita ABO_3 está organizada em uma forma cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$, em que um cátion central está ligado a seis ânions em uma geometria octaédrica, com um cátion maior ocupando o espaço entre oito octaedros unidos pelos vértices (Irshad et al., 2022; Santos et al., 2015). No entanto, uma quebra na simetria ideal forma estruturas ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclínica e triclínica, corroborando assim, com a maioria das perovskitas que apresentam suas estruturas desviadas da cúbica ideal.

Dessa maneira, o octaedro está diretamente relacionado com essa alteração na simetria, que por sua vez provém das distorções nos comprimentos de ligação do octaedro BO_6 , substituição no cátion do sítio B e também inclinação desses octaedros. Portanto, razões que podem explicar essa distorção e também substituição estão atreladas a efeitos de instabilidade eletrônica do íon no sítio do octaedro, estando associada por exemplo ao efeito Jahn-Teller (Grabowska, 2016; Inaguma et al., 2023).

Como dito anteriormente, as propriedades inicialmente estudadas das perovskitas estavam voltadas para estudos óticos, elétricos e magnéticos. Além dessas, essa classe de material tem se destacado por trabalhos em diversas áreas da catálise, pigmentos cerâmicos, fotoluminescência e também da fotocatalise (YANG et al., 2018b; SANTOS et al., 2015). Recentemente, trabalhos abordando modificações estruturais e superficiais em perovskitas têm trazido luz em diversas reações catalíticas e fotocatalíticas. Nesse sentido, estratégias como dopagem de íons, construção de heteroestruturas, deposição de metais nobres, engenharia morfológica (estrutura e

tamanho do cristal, cristalinidade e estrutura de partículas) são discutidas para suprimir a recombinação de carga, melhorar a atividade de adsorção e aumentar a excitação/transferência de fotoelétrons e absorção de luz (Zhang et al., 2023).

A Tabela I traz algumas das diversas aplicações encontradas na literatura que reforçam a importância dos trabalhos que utilizam perovskitas e suas modificações.

Tabela I- Aplicações de diversas perovskitas.

MATERIAL	APLICAÇÃO	REFERÊNCIAS
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-d}$	Material para eletrodo	(Sha et al., 2023)
CsPbBr₃	Detecção de cloreto/arsenito	(Jan et al., 2022)
SrTiO₃:Cr	Remoção de Cr (VI) na água por redução fotocatalítica da luz visível	(D. Yang et al., 2019)
NiTiO₃	Evolução do O ₂ sob luz visível	(Boudjellal et al., 2018)
Perovskita de Iodetos Metálicos	Dispositivos de células solares, diodos emissores de luz, fotodetectores, transistores	(Liao et al., 2023)
Mg₂SnO₄	Foto-descoloração do corante Remazol amarelo dourado sob irradiação UVC.	(Costa et al., 2019)
BaSnO₃	Tecnologia de exibição e dispositivos optoeletrônicos.	(Du et al., 2020)
SrSnO₃:La	Eletrodo para dispositivos optoeletrônicos, que transmitem e/ou emitem luz DUV.	(M. Wei et al., 2020)
Ni:XTiO₃ (X = Ce, Sr, La, Ba, Ca e Fe)	Geração de H ₂	(Valizadeh et al., 2023)
Eu: SrSnO₃	Agente antibacteriano	(Chantelle et al., 2023)

Fonte: autor.

1.3.2 Estanatos de alcalino-terrosos com estrutura perovskita

A utilização das perovskitas em uma série de aplicações tem pavimentado novos caminhos para os pesquisadores que veem nesse tipo de material aspirações que permeiam aplicações como: células solares fotovoltaicas, baterias de lítio, sensores de gás, reações de evolução de oxigênio e sensores eletroquímicos. Sendo assim, grande

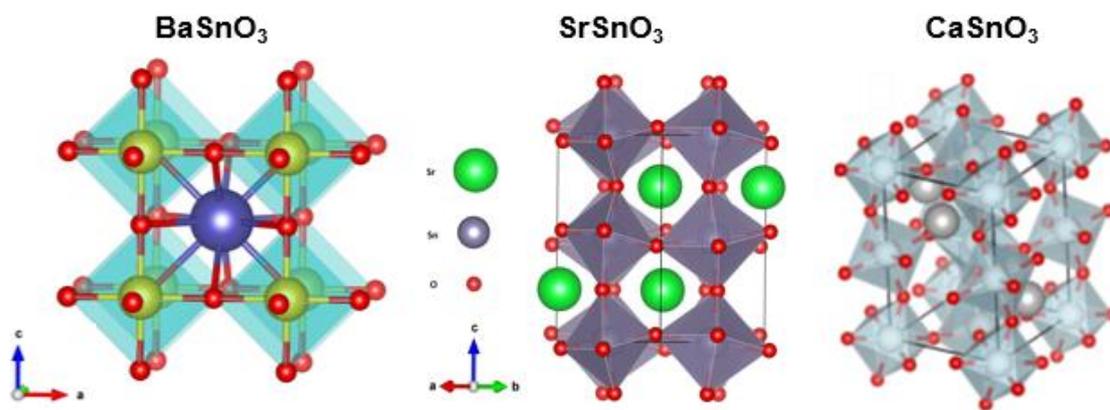
parte dessas aplicações provêm de propriedades físico-químicas singulares das perovskitas a exemplo de sua atividade catalítica, excelente biocompatibilidade, alta atividade fotoelétrica e estabilidade química prolongada (Muthukutty et al., 2020).

Dentro dessa ampla classe de materiais está contida a subclasse dos estانات de metais alcalino-terrosos $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) que têm sido alvo de interesse tecnológico. A literatura reporta o emprego dos mesmos em sensores de umidade, materiais de eletrodo para sensores anti-inflamatórios de drogas, material de anodo para baterias de íons de lítio e como materiais condutores (Chantelle et al., 2020; Koventhan et al., 2024).

Com relação à classificação em grupos espaciais, o estانات de bário (BaSnO_3) pertence ao sistema cúbico ($Pm\bar{3}m$), enquanto os estانات de estrôncio e cálcio (SrSnO_3 e CaSnO_3) possuem grupo espacial ortorrômbico, com grupo espacial $Pbnm$ (Kim et al., 2019; Muthukutty et al., 2020). Os estانات de alcalino-terrosos mantêm o ambiente octaédrico do Sn^{4+} e também seus arranjos tridimensionais, diferindo na inclinação dos octaedros que propiciam mudanças expressivas no ambiente local do sítio A (Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) e dos oxigênios (Honorio et al., 2018).

As estruturas dos três estانات alcalinos estão representadas na Figura 2, possibilitando ver as diferentes formas nas quais cada um cristaliza a depender do cátion que está localizado no sítio dodecaédrico. Sendo assim, o BaSnO_3 cristaliza-se numa estrutura cúbica em que o átomo de bário apresenta número de coordenação igual a 12 estando no centro do cubo que é formado por octaedros SnO_6 que estão ligados pelo compartilhamento de vértices (Baoum & Ismail, 2023; Stanulis et al., 2016). No entanto a substituição do Ba^{2+} por íons de Sr^{2+} e/ou Ca^{2+} leva a uma mudança na cristalização dessas estruturas que passam a assumir caráter ortorrômbico. Tal fato pode ser explicado na distorção dos octaedros que é conseqüentemente causada pela mudança no formato da célula unitária que tem o comprimento de ligação entre seus átomos alterados bem como seus ângulos de ligação, levando assim a uma menor simetria distando da ideal cubica de acordo com a ordem de substituição a seguir: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

Figura 2- Representação estrutural para o BaSnO₃, SrSnO₃ e CaSnO₃.



Fonte: Autor.

A distorção de inclinação é causada possivelmente por uma incompatibilidade no ajuste do cátion alcalino-terroso à cavidade cubo-octaédrica devido ao menor raio iônico de Sr²⁺ ou Ca²⁺ comparados ao Ba²⁺. A distância média do Sn-O e a configuração octaédrica em torno do estanho são relativamente insensíveis às substituições no local A. No entanto, a ligação Sn–O–Sn é cada vez mais distorcida linearmente à medida que o tamanho do cátion no local A diminui. Espera-se que tal distorção na ligação Sn–O–Sn não linear tenha uma grande influência na migração de portadores de carga e na deslocalização de energia excitada e, portanto, nas propriedades fotofísicas e fotocatalíticas dos estanatos (Stanulis et al., 2016).

1.3.2.1 Estanato de Estrôncio (SrSnO₃)

Atendo-se especificamente ao SrSnO₃ (SSO), a estrutura dessa perovskita é caracterizada por octaedros distorcidos que por sua vez são ligados pelos vértices e apresenta os seguintes parâmetros de rede: $a = 5.5142 \text{ \AA}$, $b = 5.6620 \text{ \AA}$, $c = 7.8814 \text{ \AA}$ (Wang et al., 2018).

O estanato de estrôncio (SrSnO₃) tem sido aplicado como capacitor, catalisador para células solares, sensor de umidade e gás, baterias de lítio e recentemente também como fotocatalisadores (Chantelle et al., 2020; Muralidharan et al., 2024a). Essa atividade fotocatalítica pode ser atribuída à estrutura espacial de SrSnO₃, com aplicações, principalmente, para fotodegradação de corantes e para a quebra da molécula de água (Salem et al., 2022a).

Há grande interesse também em usar SrSnO₃ como uma matriz hospedeira por causa de suas ricas modificações estruturais. Muitos trabalhos estudaram as diferentes modificações cristalográficas e, semelhante a outros óxidos de perovskita, SrSnO₃ passa por transições de fase associadas à inclinação do octaedro na estrutura (Cortés-Adasme et al., 2019). Tais inclinações junto com a rotação dos octaedros de oxigênio são fatores que contribuem significativamente para as distorções estruturais nos octaedros da perovskita de SrSnO₃ afetando assim suas propriedades elétricas e ópticas, que podem ser modificadas por meio da substituição de cátions hospedeiros por íons de metais de transição ou por desvio de sua estequiometria (Y. Kumar et al., 2020).

Abaixo na Tabela II, temos alguns trabalhos que fazem uso do SrSnO₃ demonstrando sua versatilidade com relação a suas aplicações nos últimos anos.

Tabela II- SrSnO₃ e suas aplicações.

Material	Aplicação	Referência
SrSnO ₃ /TiO ₂ /Ag	Optoeletrônica	(Ishak et al., 2023)
CSAC/SrSnO ₃	Detecção de 4-nitrofenol	(Katowah et al., 2023)
SrSnO ₃	Produção de Biodiesel	(Zoghi & Saidi, 2024)
SrSnO ₃	Agente Anticancerígeno	(Pradhan et al., 2023)
Eu-SrSnO ₃	Agente Antibacteriano	(Chantelle et al., 2023)
H- SrSnO ₃ La- SrSnO ₃	Quebra fotocatalítica da água Células solares	(Salem et al., 2022a) (A. A. Kumar et al., 2018)
rGO - SrSnO ₃	Degradação de corante	(Venkatesh et al., 2020)
SrSnO ₃	eletrorredução de CO ₂	(Pi et al., 2019)
SrSnO ₃ /g-C ₃ N ₄	Degradação de corante	(de Sousa Filho & Weber, 2021)
SrSnO ₃ @ZrO ₂	Degradação de corante	(Honorio et al., 2020)
Eu ³⁺ :SrSnO ₃	Detecção de íons de cobre	(Ghubish et al., 2021)

Fonte: autor.

1.3.2.2 Métodos de síntese de estannatos de alcalino-terrosos

Os estannatos de metais alcalino-terrosos têm uma considerável variedade de métodos de síntese que vão desde rotas por via úmida como co-precipitação, sol-gel, hidrotérmal, impregnação, a reações em estado sólido (X. Zhang et al., 2024).

Alguns trabalhos podem ser encontrados na literatura tipificando os diversos métodos de síntese para os estannatos, de acordo com a Tabela III.

Tabela III- Resumo dos métodos e parâmetros experimentais de síntese de estannatos de metais alcalino-terrosos.

ESTANATO	MÉTODO	PRECURSOR	T(°C)	REFERÊNCIA
SrSnO₃	Solução química /Estado sólido	Sr(NO ₃) ₂ /SnCl ₄ Sr(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂ /Sr(NO ₃) ₂ /SnCl ₄	700-1000	(Lee et al., 2012a)
MSnO₃	Estado Sólido	MCO ₃ (M= Ca, Sr, Ba) SnO ₂	1000-1450	(W. Zhang et al., 2007a)
MSnO₃	Hidrotermal e calcinação	CaCl ₂ /SrCl ₂ / BaCl ₂ .2H ₂ O/ SnCl ₄ /NaOH	180-700	(Zhong et al., 2016)
SrSnO₃	Hidrotermal e calcinação	Sr(NO ₃) ₂ / Na ₂ SnO ₃	180-1000	(Chen & Ye, 2007)
BaSnO₃	Complexo Polimerizado	SnCl ₄ .5H ₂ O/ etileno glicol/ ácido cítrico/ BaCO ₃ /SrCO ₃	1000	(Yuan et al., 2007)
SrSnO₃	Estado Sólido	Sr(NO ₃) ₂ /SnO ₂	-	(W. F. Zhang et al., 2006a)
SrSnO₃	Estado Sólido	SrCO ₃ /SnO ₂	1200	(Bellal et al., 2009)
BaSnO₃	Citrato modificado	Ba (NO ₃) ₂ / Pb(CH ₃ CO ₂) ₄ SnCl ₄ .5H ₂ O	700	(Borse et al., 2007)
SrSnO₃	Hidrotermal e calcinação	Sr(CH ₃ COO) ₂ / SnCl ₄ .5H ₂ O/ NaOH	700	(Alammar, Hamm, et al., 2017)
CaSn(OH)₆	Sonoquímico	Na ₂ Sn(OH) ₆ / SnCl ₄ .5H ₂ O CaCl ₂ /Na ₂ CO ₃ / NaOH	-	(Meng et al., 2011)
CaSnO₃	Pechini Modificado	Sn metal/ Ca(NO ₃) ₂ ácido cítrico/etileno glicol/NH ₄ OH	800	(Lucena et al., 2017)
BaSnO₃	Pechini Modificado	Sn metal/ Ba(NO ₃) ₂ ácido cítrico/etileno glicol/NH ₄ OH	800	(Moura et al., 2017)

Fonte: autor.

Dentre as variadas metodologias, o método Pechini, bem como suas variações, tem sido bastante aceito e empregado em inúmeras pesquisas e foi utilizado no presente trabalho. Nesse contexto, distintamente da metodologia inicial proposta por Pechini em 1967, outros trabalhos têm apresentado variabilidade desse método em que os precursores metálicos são obtidos a partir de outras fontes diferenciando-se da patente inicial. Dessa maneira, Lucena et. al. (Lucena et al., 2014), pertencente ao grupo de pesquisa NPE-LACOM/UFPB, utilizaram dois precursores para obtenção dos citratos metálicos na síntese de SrSnO_3 . O uso do cloreto de estanho já é bem difundido na literatura, no entanto exibe algumas desvantagens como o tempo de lavagem do citrato em torno de 30 dias para garantia de eliminação total de cloretos que causam impactos negativos quando o material obtido é empregado na fotocatalise. Por outro lado, o autor relata o uso do estanho metálico para produção do citrato e posteriormente da resina polimérica que dará origem ao chamado precursor polimérico que, após calcinado, dá origem ao material desejado levando a uma síntese em 6 horas e menos gasto de água, produzindo ainda pós com aumento da ordem de curto alcance.

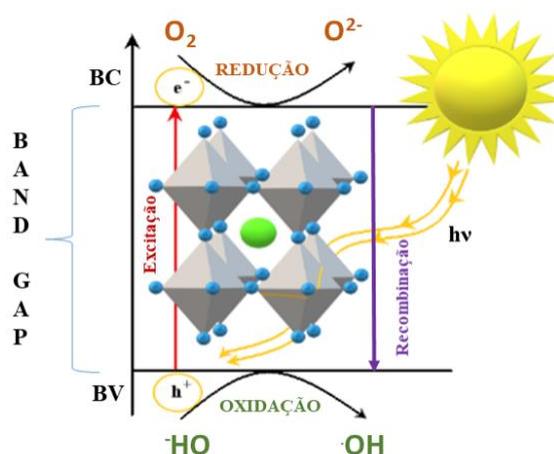
Teixeira et. al (2019), utilizaram o método Pechini modificado para sintetizar perovskitas de SrSnO_3 aplicadas posteriormente na investigação da degradação fotocatalítica de azo corantes. Já Chantelle et. al(2020) sintetizaram estانات também pelo método de Pechini modificado para produção de pós de SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}$ a fim de trazer esclarecimentos sobre o impacto da dopagem seletiva dos sítios Sr^{2+} e Sn^{4+} nas propriedades estruturais e eletrônicas dos óxidos, para melhor entender as propriedades fotocatalíticas.

1.3.3 Fotocatálise

A fotocatalise é um processo fotoquímico bem conhecido por suas versáteis aplicações, especialmente nas áreas de energia e meio ambiente (Deka & G Nair, 2024).

Baseada na absorção de fótons, a fotocatalise heterogênea tem como princípio o uso de semicondutores, que promovem a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando pares elétron-buraco, que por sua vez desencadeiam uma sequência de reações redox (Sun et al., 2023; Xu et al., 2023; H. Yang, 2021). A representação esquemática simplificada deste processo envolvendo um semicondutor é apresentada na Figura 3.

Figura 3- Esquema simplificado da fotoativação do catalisador.

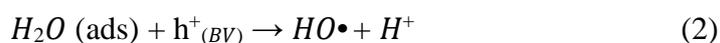


Fonte: autor.

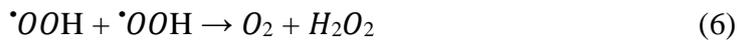
A fotocatalise pode ser regida por dois tipos de mecanismos para os processos oxidativos avançados que são conhecidos como diretos e indiretos. Em ambos, ocorre a irradiação com fótons de energia igual ou superior à energia de band gap, de modo que ocorre a excitação eletrônica, levando o elétron da BV para a BC, ocorrendo a formação do par elétron/buraco (Equação 1). O par gerado pode recombinar-se ou migrar para a superfície do catalisador, podendo sofrer recombinação externa ou fazer parte de reações de oxirredução.



No método direto ocorre a adsorção da molécula alvo na superfície do catalisador formando um estado reativo responsável pela oxidação direta, com transferência eletrônica entre o semicondutor e o adsorbato (Rauf & Ashraf, 2009). Já o mecanismo indireto ocorre com adsorção de H₂O, OH⁻ (TEIXEIRA E JARDIM, 2004), e a transferência eletrônica a partir desses adsorbatos, conforme mostram as Equações 2 e 3:

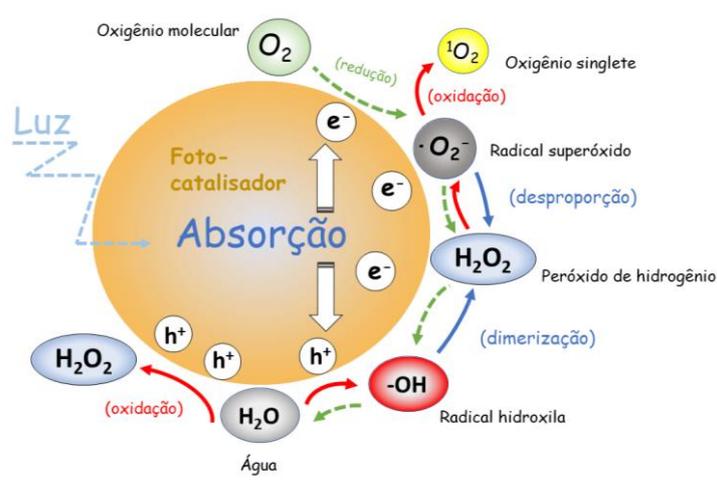


Além destas duas reações, outros compostos reativos também são gerados a partir da transferência do elétron foto gerado para o O_2 adsorvido na superfície, segundo as reações mostradas nas Equações 4 a 8. É importante ressaltar que a reação (5) ocorre apenas em $pH < 4,8$, conforme indicado por Nosaka et al. (2017).



O esquema detalhado de formação de espécies reativas é mostrado na Figura 4.

Figura 4- Espécies reativas de oxigênio geradas nas etapas de redução fotocatalítica e oxidação de oxigênio e água.



Fonte: Adaptado de (Nosaka & Nosaka, 2017).

Após formação das espécies reativas, como $HO\cdot$ e $\cdot O_2^-$, ocorre a reação das mesmas com o poluente adsorvido na superfície do semicondutor, podendo levar à mineralização do composto orgânico.

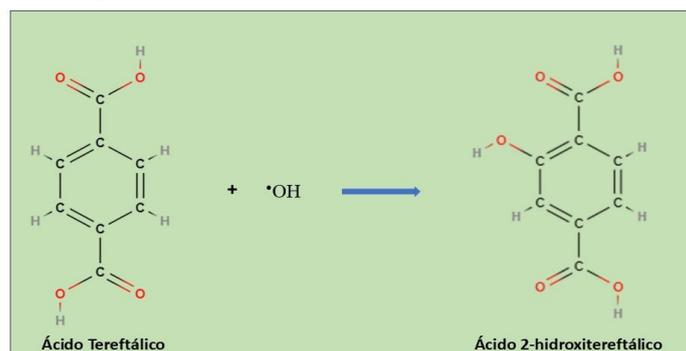
1.3.3.1 Investigação da formação de radicais •OH

Quase todos os processos oxidativos avançados (POAs) dependem da produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são capazes de degradar quase todos os tipos de poluentes orgânicos formando produtos inofensivos (CO_2 e H_2O). O radical hidroxila é a segunda espécie mais reativa depois do átomo de flúor, e atacam a maior parte das moléculas de poluentes orgânicos com constantes de velocidade geralmente na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que é $10^6 - 10^{12}$ vezes mais rápido que o ozônio (Cheng et al., 2016). O desempenho do processo de oxidação fotocatalítica depende significativamente da quantidade de radicais hidroxilas produzidos durante o processo e é um pré-requisito essencial para quantificar sua produção (De-Nasri et al., 2021).

No entanto, sua vida útil curta e alta reatividade, apresentam um desafio significativo para quantificar sua concentração em solução (Lankone et al., 2020). Dessa forma, na literatura, entre os métodos relatados, as sondas químicas são um meio útil de quantificar os radicais $\bullet\text{OH}$ devido ao seu baixo custo e tempo de análise relativamente curto. Várias sondas são frequentemente relatadas para quantificação de $\bullet\text{OH}$, a saber; ácido salicílico, ácido tereftálico e cumarina. Por exemplo, o ácido salicílico foi utilizado como uma sonda para a quantificação de $\bullet\text{OH}$ por De-Nasri et al. (2021).

Zhang et al. (2013), relataram que 6,1% de todos os radicais $\bullet\text{OH}$ são eliminados como o produto de hidroxilação fluorescente quando a cumarina foi usada como uma molécula sonda. Já Ishibashi et al. (2000), reportam que, com o uso de medições espectrofluorimétricas, é possível obter uma quantidade proporcional de ácido 2-hidroxitereftálico para radicais $\bullet\text{OH}$ formados na superfície do TiO_2 , usando ácido tereftálico e condições estabelecidas de tempo, intensidade de irradiação, concentrações de substrato e medidas de agitação. A intensidade de fluorescência atribuída a determinados compostos fluorescentes é proporcional à quantidade de radicais hidroxila gerados. A reação de produção do ácido 2-hidróxi-tereftálico é descrita na Figura 5.

Figura 5- Reação de fotohidroxilação do ácido tereftálico.



Fonte: Autor.

Na tabela IV, estão dispostos trabalhos que se propuseram a investigar as espécies reativas em reações fotocatalíticas.

Tabela IV- Marcadores de espécies reativas de oxigênio.

Marcadores	Método de detecção/ Sonda	Referência
5-tercbutoxicarbonil-5-metil-1-pirrolina, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, TEMPO e CPH	Espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (ESR)/ 2,2,6,6-tetrametilpiperidina	(He et al., 2014)
Isopropanol, AgNO₃ e ácido fórmico	Espectrofotômetro de fluorescência/ Ácido tereftálico	(Teixeira et al., 2019)
<i>t</i> -Butanol), (2-propanol, iodeto e oxalato), N₂, O₂ e (<i>p</i> -benzoquinona e tiron)	HPLC-DAD /Ofloxacina	(Rodríguez et al., 2015)
Brometo de potássio, álcool isopropílico, azida de sódio, superóxido dismutase e catalase	Fluorescência /Cumarina	(Fotiou et al., 2016)
BMPO, 4-oxoTEMP, e TEMPO	Espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (ESR)	(He et al., 2016)
Metanol, álcool <i>terc</i> -butílico, superóxido dismutase, benzoquinona, catalase, ácido fórmico e nitrato cúprico	Cromatografia líquida /Microcistina-LR	(Pelaez et al., 2016)
Benzoquinona, álcool <i>terc</i>-butílico e ácido fórmico	Cromatografia de íons / ácido dicloroacético (DCA)	(Ribao et al., 2019)
Piruvato de sódio, manitol, azida de sódio e trion	Fluorescência / <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i>	(Yong et al., 2023)

Fonte: autor.

A fotohidroxilação do ácido tereftálico (AT) foi empregada como uma sonda para avaliar a formação de radicais hidroxila pelo SrSnO_3 produzindo o ácido 2-hidroxitereftálico (TAOH), uma substância fluorescente (Honorio et al., 2020; Teixeira et al., 2019). No trabalho de Teixeira et al. (2019), observa-se claramente um aumento da intensidade de absorção em 426 nm até 8 h, com estabilização após este tempo, devido à diminuição da quantidade de AT em solução. No trabalho de Honório et al. (2020), foi possível identificar o aumento na formação de radicais hidroxila para o SSO ancorado sobre o ZrO_2 além de verificar e confirmar a participação desses radicais frente a outras espécies reativas durante a fotohidroxilação do ácido tereftálico juntamente com o uso do isopropanol como sequestrador de radicais hidroxila o que consequentemente resultou em uma inibição do processo fotocatalítico.

Alammar et al. (2017) também fizeram uso do SrSnO_3 na reação de fotohidroxilação do ácido tereftálico e observaram que a dependência linear da intensidade máxima de fluorescência do TAOH com o tempo de irradiação comprova a estabilidade do fotocatalisador nas condições de operação. A geração de radicais hidroxila também foi monitorada por meio de fluorescência utilizando o ZnO como fotocatalisador para a fotohidroxilação do ácido tereftálico, alcançando bons resultados na geração de radicais hidroxilas e consequentemente gerando o composto fluorescente ácido-2-hidroxitereftálico (González et al., 2023).

Sob esse aspecto, é possível notar que a utilização de moléculas sondas como o ácido tereftálico em reações fotocatalíticas que investiguem o potencial de geração de espécies oxidativas tem se tornado uma ferramenta bastante útil e de fácil preparo reacional. Sendo assim, em um contexto de óxidos do tipo perovskita, ainda são escassos na literatura trabalhos baseados em SrSnO_3 modificados com outros metais e testados junto à reação de fotohidroxilação do ácido tereftálico para investigar a formação dos radicais hidroxila dando margem assim para uma elucidação mais detalhada dessa reação.

1.3.3.3 SrSnO_3 aplicado em fotocatalise

Semicondutores à base de perovskita têm se demonstrado materiais promissores em diferentes aplicações e, devido às suas características físico-químicas altamente distintas, têm sido empregados em uma ampla gama de aplicações, principalmente em setores de energia renovável e processos de remediação ambiental (Faisal et al., 2022).

De acordo com a literatura, materiais à base de perovskitas são considerados fotocatalisadores de terceira geração, apresentando potenciais aplicações em tecnologias de tratamento de água. Tais perovskitas apresentam uma estrutura estável e podem ser formadas por soluções sólidas com uma vasta gama de íons metálicos para se obter uma estrutura de banda apropriada para aplicações fotoeletrocatalíticas (Nkwachukwu & Arotiba, 2021).

As perovskitas de estannatos de metais alcalinos terrosos como CaSnO_3 , SrSnO_3 e BaSnO_3 têm sido amplamente utilizados como fotocatalisadores tanto para a quebra de água, quanto para a degradação de poluentes orgânicos (Honorio et al., 2018). Particularmente, o SrSnO_3 tem sido estabelecido como um material fotocatalítico promissor de bom desempenho, sendo alvo de inúmeras pesquisas científicas (Chantelle et al., 2020; Honorio et al., 2020; Rajaitha et al., 2022; Salem et al., 2022; Teixeira et al., 2019). No entanto, por apresentar um bandgap largo ($E = 4.0 \text{ eV}$) (Chantelle et al., 2020), diferentes estratégias têm sido utilizadas para aumentar a fotoresposta do SrSnO_3 , bem como diminuir a taxa de recombinação de pares elétron-buraco fotogerados no processo (Nkwachukwu & Arotiba, 2021).

SrSnO_3 foi utilizado como fotocatalisador em diferentes tipos de reação. Sendo assim, como exemplos, podem ser citados o trabalho de Lee et al. (2012a), que avaliaram a atividade fotocatalítica do SrSnO_3 em forma de haste na degradação de soluções aquosas de azul de metileno (MB). A atividade fotocatalítica do SrSnO_3 também foi investigada no trabalho de Lobo et al. (2015), em que o material sintetizado foi submetido a tratamento térmico sob atmosfera de NH_3 para obter o oxinitreto e promover atividade fotocatalítica na região visível. Já na pesquisa realizada por Zhang; Tang e Ye(2006b) , o composto de SrSnO_3 impregnado com RuO_2 foi empregado na decomposição da água em H_2 e O_2 sob irradiação UV.

Zhang et al (2018) sintetizaram microestruturas de SSO com exposição dos planos (001) e constataram maior atividade fotocatalítica para decompor o azul de metileno do que a amostra de SrSnO_3 com orientação dos planos (111). Como possível explicação para o resultado obtido os autores relatam a menor quantidade de defeitos de rede no plano (001), que atuam como armadilhas para a portadores de carga fotogerados para diminuir a recombinação de elétrons fotoexcitados e buracos.

Os estannatos de metais alcalino-terrosos MSnO_3 ($M = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} e Ba^{2+}) com diferentes morfologias também foram preparados com sucesso pelo método hidrotérmico e suas atividades fotocatalíticas foram avaliadas para reforma fotocatalítica de solução de etanol / água em hidrogênio. Os resultados revelaram que a maior fotocorrosão ocorre na superfície dos estannatos na seguinte ordem: $\text{CaSnO}_3 > \text{SrSnO}_3 > \text{BaSnO}_3$ (Zhong et al., 2016).

A Tabela V ilustra alguns dos últimos trabalhos na literatura para o SrSnO_3 .

Tabela V- Aplicações fotocatalíticas recentes para o SrSnO_3 .

ESTANATO	APLICAÇÃO	REFERENCIA
Polianilina-SrSnO₃ (PANI/SrSnO ₃)	Fotodegradação de corantes	(Faisal et al., 2019)
SrSnO₃/gC₃N₄	Fotodegradação de corantes	(De Sousa Filho et al., 2020)
rGO - SrSnO₃	Fotodegradação de corantes	(Venkatesh et al., 2020)
Ag/SrSnO₃	Fotodegradação de corante e atividade antibacteriana	(Subhan et al., 2021)
SrSnO₃/gC₃N₄	Tratamento de esgoto	(Alves De Sousa Filho et al., 2021)
MSnO₃ ($M = \text{Sr}^{2+}$, Ca^{2+} e Ba^{2+})	Produção de hidrogênio e fotorredução de nitro fenol	(Gómez-Solís et al., 2019)
SrSnO₃_GQDs	Degradação de tolueno, decomposição de fenol e atividade antibacteriana	(Paszkievicz-Gawron et al., 2021)
SrSnO₃/gC₃N₄	Fotodegradação de Fármaco	(Zhu et al., 2022)
Ag/SrSnO₃	Redução de p-nitrofenol/fotodegradação de corante	(Ghubish et al., 2022)
MSnO₃ (M = Ba, Sr)	Fotodegradação de corante	(Bikyashev et al., 2023)
Pt@PPC/SrSnO₃	Fotodegradação de inseticida e corante	(Faisal et al., 2024)

Fonte: autor.

Trabalhos importantes também mencionados em sessões anteriores podem ser destacados no nosso grupo de pesquisa (NPE/LACOM) com a utilização do SrSnO_3 voltado para aplicações fotocatalíticas. Teixeira et al. (2019), confirmaram a importância do papel dos radicais hidroxila na degradação fotocatalítica de azo-corante por meio do uso de marcadores e ácido tereftálico como sonda.

Já Honório et al. (2020), obtiveram uma eficiente degradação fotocatalítica do corante Remazol RNL sob luz ultravioleta para o sistema $\text{SrSnO}_3@ZrO_2$, que foi relacionada ao seu caráter superficial reduzido conforme indicado pelos resultados de XPS e uma melhor dispersão de SrSnO_3 na superfície do ZrO_2 , potencializando uma maior atividade. Chantelle et al. (2020) promoveram a investigação das propriedades estruturais e eletrônicas do SrSnO_3 puro dopado com Eu^{3+} , correlacionando-os com a eficiência fotocatalítica. Os autores mostraram que o grau de distorção inter e intraoctaédrica de $[\text{SnO}_6]$ da estrutura tem um papel fundamental no processo de fotoexcitação e separação de cargas para que a fotocatalise ocorra nestes materiais.

1.3.3.4 Deposição de Metais nobres e seus efeitos fotocatalíticos

Nos últimos anos, tem havido um interesse significativo no uso potencial de nanopartículas de metais nobres (MNPs), especificamente prata (Ag) e ouro (Au), em diversos campos, como aplicações biomédicas, sensores, fotodetectores, fotocatalise, células solares e mais (Kashyap et al., 2024).

Entre as diferentes nanoestruturas de metal, as nanopartículas de metais nobres se tornaram mais populares devido às suas propriedades superiores como: atividade catalítica, ressonância de plasma de superfície localizada e alta condutividade (Abbas et al., 2019). A atividade catalítica das nanopartículas (NPs) representa um rico recurso para processos químicos, empregados tanto na indústria quanto na academia. NPs têm aplicações em diversos campos, incluindo conversão e armazenamento de energia, fabricação de produtos químicos, aplicações biológicas e tecnologia ambiental (Gawande et al., 2016).

Essas nanopartículas se conectam fortemente com a luz devido à sua excitação de ressonância plasmônica de superfície (SPR) e propriedade de coleta de luz aprimorada do nanocompósito. O tamanho, a forma, a composição e a natureza da nanoestrutura metálica afetam fortemente a intensidade e a frequência da SPR, o que

torna possível projetar nanoestruturas plasmônicas que interagem com todo o espectro solar (Zada et al., 2017).

A SPR em nanopartículas metálicas (MNPs) surge como resultado da oscilação coerente e coletiva de elétrons livres interagindo com a luz eletromagnética oscilante (Willems & Van Duyne, 2007; Zhang & Noguez, 2008). Este processo é ressonante em uma determinada frequência de luz e pode ser visualizado como um movimento coerente de elétrons da banda de condução do metal. A SPR pode ser propagada ou localizada. Plasmons de superfície de propagação são frequentes em filmes metálicos finos, enquanto os plasmons de superfície localizados (LSPR) são observados em nanoestruturas metálicas.

Nesse contexto, esforço significativo foi dedicado ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, ou seja, suportes de óxido que carregam nanopartículas de metal cataliticamente ativas (NPs) em sua superfície, para atingir simultaneamente atividade catalítica e alta estabilidade. O desempenho aprimorado dos catalisadores heterogêneos permite importantes funções na conversão e armazenamento de energia, incluindo eletrodos para eletrocatalise, ou seja, divisão de água, células de combustível de óxido sólido, células eletrolisadoras de óxido sólido e fotocatalise (YU et al., 2020).

Por ser o principal fotocatalisador utilizado, o TiO_2 também foi alvo de diversos trabalhos acerca desses compósitos. A deposição de nanopartículas metálicas em titânia é um método versátil que pode promover a formação de uma barreira Schottky entre o semicondutor e a nanopartícula metálica. Isso pode ter o efeito de extrair elétrons foto gerados e, assim, limitar a recombinação dos portadores de carga. Além de estender a vida útil do par elétron / buraco, esses metais também mostraram ser capazes de absorver luz e gerar elétrons que podem ser usados para reações de redução. Como exemplo, o TiO_2 com deposição de prata (Ag/TiO_2) se destaca como promissor para a degradação de nitrato em soluções aquosas, apresentando altas taxas de reação (Caswell et al., 2020). Neste estudo, foi demonstrado que a redução fotocatalítica de nitrato sobre os catalisadores Au/TiO_2 e Ag/TiO_2 pode ser ajustada para produzir N_2 ambientalmente amigável e evitar a formação de nitritos prejudiciais e intermediários de amônio. Isso foi conseguido otimizando o protocolo de preparação do catalisador, bem como as condições da reação de fotocatalise (Caswell et al., 2020).

Além desses, diversos materiais modificados com nanopartículas metálicas podem ser encontrados na literatura de acordo com a Tabela VI.

Tabela VI- Materiais modificados com nanopartículas metálicas.

MATERIAL	APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
Ag/TiO₂	Remediação ambiental	(Sarkar et al., 2018)
Ag@AgBr/BiVO₄	Degradação de corante e Fármaco	(Liu et al., 2023)
Ag/SrTiO₃	Redução fotocatalítica de CO ₂ e Evolução de H ₂	(Wan et al., 2019a)
Ag/Au	Sensores de gás	(Rodrigues et al., 2021)
CdS/Au	Produção de H ₂	(R. Bin Wei et al., 2018)
Ag/SnO₂	Redução de 4-nitrofenol	(Hu et al., 2017)
Ag/Grafeno	Redução de O ₂	(Shi et al., 2019)
ZnO/Au	Fotodegradação de 4-clorofenol	(Zhou et al., 2019)
Cu/CuO-Ag	Redução de 4-nitrofenol	(Y. Liang et al., 2017)
Ag-Au	Detecção de íons de Hg e redução de Nitrofenóis	(Li et al., 2018)
Cu@quitosana	Degradação de corantes	(Kamal et al., 2016)
Ag/SrTiO₃	Redução fotocatalítica de CO ₂ e evolução de H ₂	(Wan et al., 2019b)
Nanopartículas de Au	Nanomateriais quirópticos	(Zhao et al., 2023)
Nanopartículas de Au	Transportadores de medicamentos	(Haghighat Bayan et al., 2023)

Fonte: autor.

Portanto, entre os vários materiais encontrados na literatura em diferentes reações fotocatalíticas, fica clara a escassez de estudos em que estannatos de alcalino-terrosos depositados com Ag são empregados em aplicações fotocatalíticas com exceção dos trabalhos de Jumpy et al. (2014), de Subhan et al. (2021) e de Gubish et al (2022).

Jumpy et al. (2014) sintetizaram compósitos de Ag/SrSnO₃ nas concentrações de 1, 5 e 10% em peso de Ag e relataram um melhoramento na atividade fotocatalítica após deposição de Ag na decoloração do azul de metileno sob radiação ultravioleta. Os autores associaram esta atividade à maior separação dos pares elétron-buraco induzidos pela prata para a amostra contendo 5% de prata.

Subhan et al. (2021) utilizaram o compósito Ag/SrSnO₃ aplicado na fotocatalise para degradação de corante e atividade antibacteriana contra bactérias patogênicas Gram positivas e Gram negativas.

Recentemente, Gubish et al (2022) promoveram a modificação do SrSnO₃ com nanopartículas de Ag (0,5–2,5% em peso) e aplicaram esse material na redução fotocatalítica de p-nitrofenol (4-NP) e azul de metileno (MB) sob iluminação visível. Os autores observaram que a amostra 2,0% Ag/SrSnO₃ apresentou uma maior conversão de 98,2% de 4-NP em 5 min e 87% da degradação de MB após 1 h de iluminação associada com alta transferência de carga interfacial e baixo bandgap devido à Ag.

Todos os autores supracitados utilizaram metodologias de sínteses distintas da empregada nesse trabalho, em que o SrSnO₃ foi sintetizado pelo método de Pechini modificado e o compósito SrSnO₃: Ag foi obtido por fotodeposição sob radiação UV-C.

1.3.3.5 Degradação da Tetraciclina

Devido ao descarte de diferentes tipos de poluentes em corpos hídricos do planeta, inúmeros problemas têm sido estudados. Dessa maneira, a eliminação descontrolada de contaminantes emergentes, tais como compostos farmacêuticos ativos (PhACs) pelo aumento considerável de seus usos pela população, tem atraído grande atenção de órgãos públicos competentes e da comunidade científica devido ao seus potenciais impactos adversos nos ecossistemas e na saúde humana e à ausência de monitoramento e estruturas regulatórias para proteger o meio ambiente de suas emissões (Geissen et al., 2015; Valdez-Carrillo et al., 2020; UNESCO 2023.)

Os contaminantes emergentes de PhACs podem ser classificados em: antibióticos, hormônios sintéticos, analgésicos e anti-inflamatórios, bem como numerosos metabólitos e produtos de transformação (Valdez-Carrillo et al., 2020). Particularmente, antibióticos à base de tetraciclinas (TC) estão entre os mais comuns em todo mundo sendo bastante eficazes contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Estes antibióticos apresentam ainda muitas vantagens como alta qualidade, produção de baixo custo, alta pureza e preço baixo de aquisição. Todavia, compostos do tipo TC apresentam difícil absorção pelo metabolismo animal, sendo excretado em sua maior parte nas fezes, o que os tornam bastante presentes em resíduos descartados em corpos aquáticos que, por um longo período de exposição, representam uma ameaça ao meio ambiente (Dai et al., 2020).

Exposições prolongadas à TC podem afetar o desenvolvimento de dentes e ossos gerando certa hepatotoxicidade (Dai et al., 2020). Nesse contexto, junto com o ritmo acelerado de industrialização e urbanização, acúmulo contínuo de grandes quantidades de antibióticos, especialmente tetraciclina (TC), em águas domésticas têm causado preocupação. Diante disso, a purificação e a degradação de águas residuais industriais e domésticas contendo TC tornaram-se particularmente importantes (Xiao et al., 2022).

Em resposta a este desafio, os POAs têm sido amplamente utilizados, por serem considerados uma tecnologia eficaz na remoção de poluentes orgânicos persistentes presentes em águas residuais. Dentre os diferentes POAs, a fotocatalise heterogênea mediada por semicondutores sólidos tem demonstrado ser uma tecnologia ecológica emergente, econômica, e eficiente para a fotodegradação e eliminação de TC em águas (Xiao et al., 2022),(Rajaiha et al., 2022).

Diferentes perovskitas obtidas por variados métodos têm sido empregadas na remediação de fármacos, principalmente tetraciclina. Por exemplo, Demircivi & Simsek (2019) testaram a fotoatividade de BaTiO_3 dopado com tungstênio (W^{6+}), sintetizado via reação hidrotermal, na degradação da tetraciclina sob radiação no visível, atingindo 82% de degradação do fármaco. Um percentual ainda maior, cerca de 88% de degradação de TC sob radiação visível foi registrado por Balta & Simsek (2021), utilizando uma heteroestrutura de BiFeO_3 com pontos quânticos de BN preparada pelo método de precipitação, seguido de impregnação. Um melhoramento da atividade fotocatalítica foi atribuído à modificação da estrutura de bandas do catalisador

facilitando significativamente o transporte rápido de carga, devido à capacidade de extração de buracos pelos pontos quânticos de BN. Gulen et al. (2021) avaliaram a atividade fotocatalítica do catalisador à base de BaZrO₃/W sintetizado pelo método hidrotérmico na fotodegradação da TC e observaram uma remoção de 94,9% e 71,7% sob radiação UV-A e luz visível. Recentemente, compósito à base de perovskita de SrTiO₃ (Al:SrTiO₃/Al₂O₃) sintetizado pelo método sol-gel mostrou um desempenho de 94% na fotodegradação da tetraciclina (Borhan et al., 2023).

Apesar dos estudos reportados acerca de SrSnO e SrSnO₃/Ag, nenhum deles avaliou a eficiência fotocatalítica do material sintetizado na remediação de contaminantes do tipo tetraciclina. Portanto, um dos principais objetivos deste trabalho é avaliar o desempenho fotocatalítico da degradação da tetraciclina usando catalisadores à base de SrSnO₃ puro sintetizado por método Pechini-modificado, e modificado com nanopartículas de Ag (AgNPs) via funcionalização da superfície de SrSnO₃ com AgNPs otimizada utilizando soluções AgNO₃ em diferentes concentrações sob fotoirradiação com lâmpada UV. Este procedimento permite aumentar a dispersão de nanopartículas de diferentes tamanhos na superfície de SrSnO₃. Além disso, o trabalho também visou obter um melhor entendimento do mecanismo de fotocatalise e o papel das espécies reativas responsáveis pelas reações redox para degradação da tetraciclina. Estas espécies foram investigadas utilizando diferentes marcadores, bem como através da fotohidroxilação de ácido tereftálico.

Capítulo 2: Metodologia

Nessa sessão serão detalhados todos os reagentes utilizados bem como cada procedimento experimental e técnicas de caracterização empregadas.

2.1 Reagentes Químicos

Ao longo do trabalho, foram utilizados os reagentes listados na Tabela VII, sem purificação prévia.

Tabela VII- Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores e nos testes fotocatalíticos.

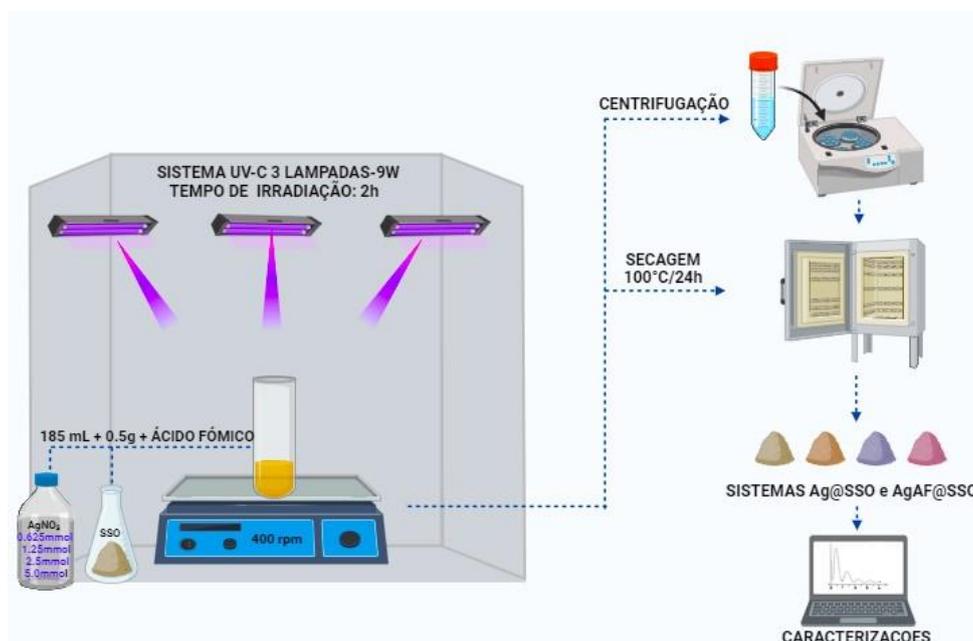
REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	FABRICANTE
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Cargill
Ácido nítrico	HNO_3	Vetec
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Vetec
Estanho Metálico	Sn	Vetec
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Vetec
Nitrato de Estrôncio	$Sr(NO_3)_2$	Vetec
Nitrato de Cobre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Vetec
Ácido Tereftálico	$C_8H_6O_4$	Sigma Aldrich
Acetato de Cobre	$Cu(CH_3COO)_2$	Alfa Aesar
Nitrato de Prata	$AgNO_3$	Cennabras
Ácido Fórmico	CH_2O_2	Panreac
Tetraciclina	$C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$	Sigma Aldrich

Fonte: autor.

2.2. Síntese do $SrSnO_3$ impregnado com Ag

Foram sintetizados fotocatalisadores com diferentes concentrações de Ag na superfície do $SrSnO_3$. Esse processo foi conduzido por fotodeposição sob irradiação de lâmpadas UVC em tempo total de 2 h de acordo com a Figura 8.

Figura 6- Representação esquemática do sistema reacional utilizado para os ensaios de fotodeposição.



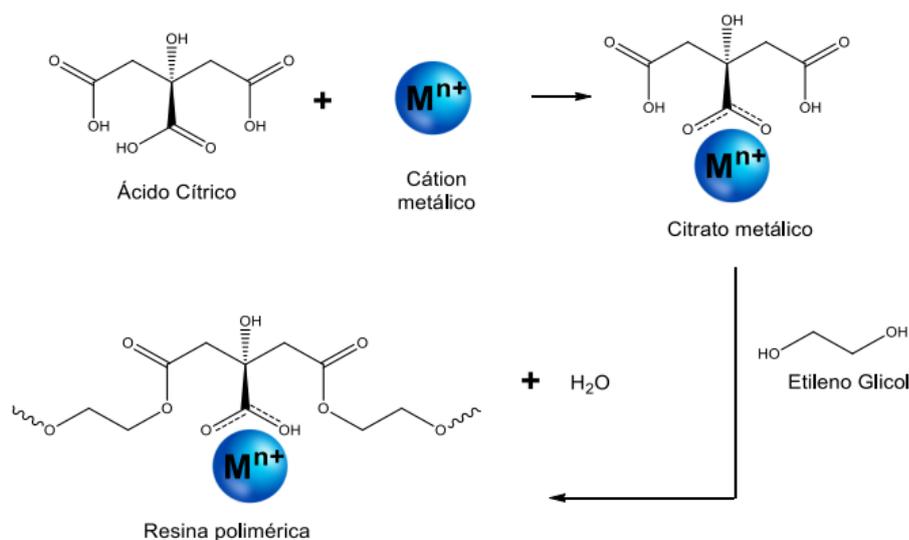
Fonte: autor.

O sistema utilizado (Figura 8) na fotodeposição dos metais apresenta dimensões de 50 x 50 x 50 cm (A x L x C) e é composto por: dois sistemas de ventilação (um de entrada e outro de saída), 3 lâmpadas UV-C ($\lambda = 245$ nm) com 9 W de potência cada, da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF), um reator de quartzo com capacidade de 200 mL de solução, e um sistema de agitação magnética. Para cada processo, foi necessário um volume de 185 mL de nitrato de prata (AgNO_3) nas concentrações 0,625, 1,25, 2,5 e 5,0 mmol L^{-1} para uma massa de 0,5 g de SrSnO_3 (amostras $\text{Ag}_x@SSO$), além de 32 μL de ácido fórmico nas sínteses das amostras $\text{Ag}_x\text{AF}@SSO$. Após 2 h de irradiação, foi realizada a centrifugação das alíquotas para a separação do sobrenadante e do material sólido que posteriormente foi seco em estufa a 100°C durante 24 h e encaminhados para as caracterizações.

2.3 Síntese do SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ pelo método Pechini modificado

A síntese dos materiais foi realizada pelo método Pechini (1967) modificado já bastante difundido na literatura. As etapas químicas de formação da resina polimérica estão esquematizadas na Figura 6.

Figura 7- Etapas de formação da resina polimérica pelo método Pechini modificado



Fonte: Adaptado de: Souza (2018).

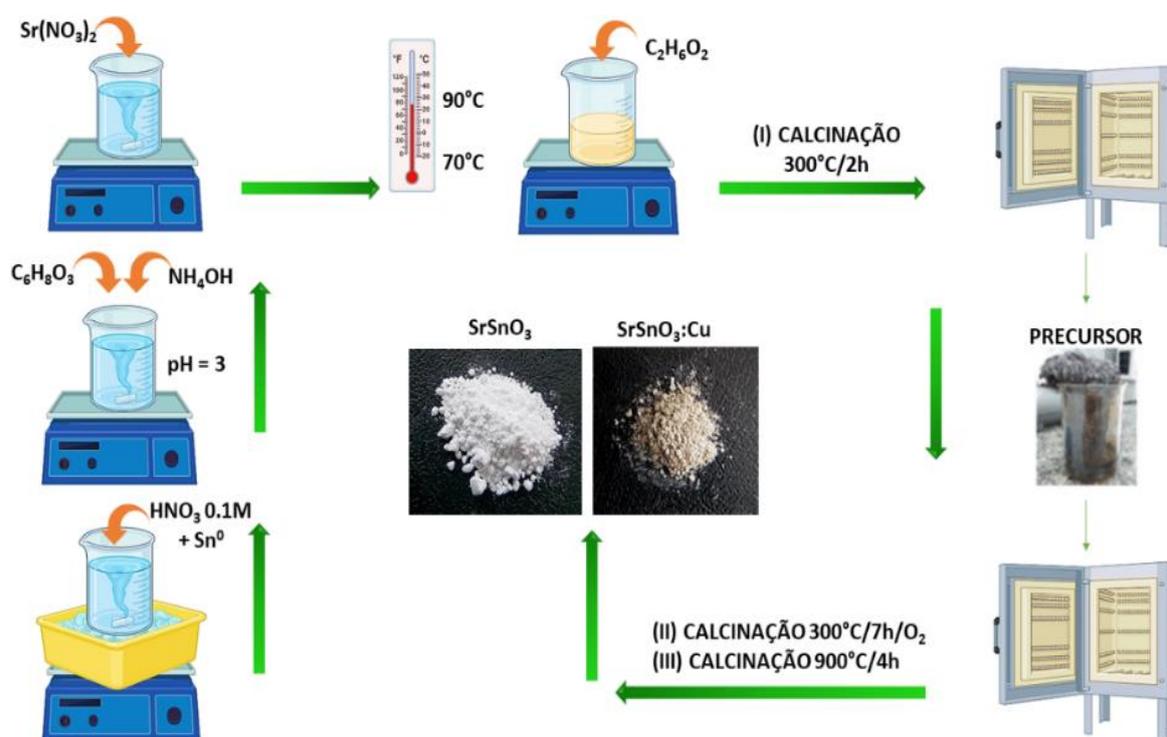
Para realização da síntese do estanho de estrôncio puro foi utilizado o estanho metálico e nitrato de estrôncio como precursores dos metais para o SrSnO_3 . Para a dopagem com cobre, foi empregado o acetato de cobre (II) como precursor do metal dopante.

Nesse contexto, foram utilizados 100 mL de uma solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, transferido para um becker contendo o estanho metálico em banho de gelo para garantia da completa solubilização do estanho na solução ácida sob agitação por aproximadamente 6 h. Após completa dissolução do Sn^0 , a solução foi retirada do banho de gelo e na mesma foi adicionada ácido cítrico e feita a correção do pH para 3 com solução de NH_4OH . Posteriormente, a mistura contendo o citrato metálico foi deixada em agitação vigorosa por 24 h e depois adicionado à mesma o acetato de cobre (II) (para amostras dopadas) e por último o nitrato de estrôncio. Por fim, após a adição de todos os precursores metálicos, a solução foi aquecida gradativamente até $70 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido da adição do etilenoglicol em uma razão mássica de 60:40 (AC:EG). A reação de

poliesterificação foi realizada a 90 °C e a resina obtida pela evaporação de 2/3 do volume da solução inicial. O material rico em matéria orgânica (precursor polimérico) foi obtido inicialmente por uma calcinação primária realizada a 300 °C, durante 120 min. O precursor foi desaglomerado em almofariz e passado em peneira de 200 mesh. As calcinações secundárias foram realizadas a 350 °C min⁻¹ por 7 h, com taxa de aquecimento de 1 °C min em atmosfera de O₂, e a última queima foi feita a 900 °C com taxa de 10 °C min por 4 h.

A sumarização das etapas das descritas pode ser vista na Figura 7.

Figura 8- Fluxograma de síntese dos sistemas SrSnO₃ e SrSnO₃:Cu.



Fonte: autor.

2.4 Técnicas de Caracterização

As caracterizações por difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção na região do UV-vis foram realizadas nas dependências do NPE-LACOM. As outras caracterizações terão sua origem identificadas na descrição das mesmas.

2.4.1 Difração de raios - X (DRX)

Todos os sólidos sintetizados foram submetidos à análise de difração de raios-X, para avaliação da organização do material a longo alcance, por meio do difratômetro XRD 6000 – Shimadzu. A variação angular (2θ) foi de 3° a 80° com as seguintes condições: velocidade = $2,00^\circ \text{ min}^{-1}$, passo = $0,02^\circ$, tubo de raios-X de cobre (Cu), com filtro de níquel, Voltagem = 40 kV, Corrente = 30,0 mA.

Os tamanhos dos cristalitos (t) foram calculados empregando a equação de Scherrer (Equação 9) abaixo. Esta equação foi desenvolvida em 1918 por P. Scherrer e como podemos ver, foi deduzida para a condição ideal de cristais com planos perfeitamente paralelos e um feixe incidente monocromático de raios X que é disperso em cristais em forma de cubo, Scherrer (2018).

A equação de Scherrer obtida acima relaciona a largura do pico de difração com o tamanho do cristalito, ou seja, o conjunto de todos os planos cristalinos que contribuem para a difração naquela direção.

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

t = tamanho de cristalito;

λ = comprimento de onda;

θ = ângulo de difração;

β = largura a meia altura corrigida do pico (hkl);

2.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21. Para a preparação da pastilha partiu-se de uma relação fixa de massa entre o KBr (100 mg) e amostra (1 mg), sendo a mistura macerada em almofariz de ágata e pastilhadas em prensa hidráulica a 80 KN mm⁻². O campo de varredura foi de 4000 - 400 cm⁻¹. A finalidade desta técnica de espectroscopia vibracional é fornecer dados relevantes para identificação das unidades estruturais, a partir dos modos vibracionais das ligações químicas presentes na amostra, além da presença de fases secundárias.

2.4.3 Espectroscopia Raman

Esta análise teve o intuito de identificar e analisar os modos vibracionais, avaliando-se a organização dos materiais sintetizados a curto alcance. O equipamento utilizado foi o Renishaw inVia Raman Microscope com laser de 514 nm na faixa de 100 a 3200 cm⁻¹.

2.4.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-vis no estado sólido

As análises de espectroscopia de absorção no UV-VIS foram realizadas em um espectrofotômetro UV-2550 da Shimadzu, no modo de reflectância difusa, com acessório de integração esférica. As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm.

O modelo de Wood e Tauc (1972) foi empregado para interpretar o espectro UV/Visível de filmes e pós-cerâmicos. Esse modelo divide o espectro em três regiões em relação ao “gap”:

- Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton).
- Região B: Região dos valores médios de E.
- Região C: Região dos baixos valores de E.

Normalmente apenas é levado em conta o valor de E_g, do gap ótico expresso em eV, a partir dos dados da região A.

$$E\alpha = (E-E_g)^{1/n} \quad (10)$$

Onde:

E = energia

α = absorvância

E_g = gap ótico

$n = 1/2$, admitindo um gap direto.

Para a determinação de E_g deve-se partir da equação (10), que leva à equação (11):

$$(E\alpha)^n = (E - E_g) \quad (11)$$

Ao se traçar o gráfico de $(E\alpha)^n$ versus E é possível calcular o valor de E_g para encontrar o valor do band gap fazendo-se a extrapolação da reta até o eixo x, no ponto em que $y = 0$.

2.4.5 Potencial Zeta

As medidas do potencial Zeta foram realizadas por titulação potenciométrica utilizando um Zetasizer Nano Series com laser He-Ne de 633 nm equipado com um Autotritador MPT-2 (Malvern Panalytical, Reino Unido). Uma suspensão de 0,05 g L⁻¹ dos materiais foi preparada utilizando uma solução de NaNO₃ 0,1 mmol L⁻¹. Alíquotas de 10 mL das suspensões foram sonicadas em temperatura ambiente e os valores de pH foram ajustados pela adição de soluções de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Essas análises foram realizadas no Departamento de Química da UFPB.

2.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM)

Avaliações estruturais e morfológicas foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico de transmissão de varredura (STEM) ThermoFisher Spectra 200, operado a 200 kV, com um semiângulo de convergência de sonda de 30 mrad e um ângulo interno de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) de 56 mrad.

2.4.7 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

As medições de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizadas em um espectrômetro Bruker Eleksys E500 equipado com um ressonador de banda Bruker ER4122-SHQE X no Instituto Net Zero Innovation da escola de química na Universidade de Cardiff, País de Gales. Um espectro da amostra SrSnO₃ com radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (dpph) como padrão interno (dpph exibe uma linha de ressonância nítida conhecida em $g = 2,0037$) também foi registrado para calibrar os valores g . Salvo indicação em contrário, os espectros EPR foram registrados à temperatura ambiente e frequência de modulação de campo magnético de 100 kHz, amplitude de modulação de campo magnético de 0,4 mT, tempo de conversão de 10,24 ms e ganho de receptor de 60 dB.

A análise EPR com irradiação in-situ usando uma fonte de luz ajustável Scitech também foi realizada a partir de 800 nm e diminuindo progressivamente o comprimento de onda de irradiação em passos de 50 nm para as medições dependentes do comprimento de onda. Cada espectro foi obtido após 10 min de irradiação. O tratamento térmico em atmosfera redutora foi realizado no próprio porta amostras do EPR a 120 °C durante a noite sob vácuo dinâmico e depois recozida a 500 °C durante 3 horas sob o mesmo vácuo dinâmico, antes da análise EPR em temperatura ambiente e com a amostra em pó mantida sob vácuo. Outra análise de EPR foi realizada após irradiação prolongada (30 minutos) das amostras de SrSnO₃ dentro do ressonador EPR usando uma fonte de luz LED Labino Nova Torch 455 nm, incluindo cinética após desligar a luz.

2.4.8 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM)

As imagens FE-SEM foram adquiridas utilizando um microscópio TESCAN MIRA3 LMH com fonte de emissão de campo (FEG), operando a 20 kV e equipado com um detector de raios X dispersivo de energia Oxford ULTIM MAX 65 (EDS) e um detector de difração de elétrons (EBSD). Essas análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa em Materiais – NEPEM/UFPB.

2.5 Testes fotocatalíticos com Ácido Tereftálico

A fotohidroxilação do ácido tereftálico - TA (Alfa aesar) foi usada como teste para avaliar a formação de radicais hidroxilas para os óxidos puros, dopados e impregnados com metais. Esta reação produz ácido 2-hidroxitereftálico, uma substância fluorescente (CHAIWICHIAN et al., 2017; ISHIBASHI et al., 2000). A Tabela VIII apresenta os valores das massas utilizadas na reação de fotohidroxilação, seguindo uma proporção de 1 mol de ácido tereftálico para 5 mols dos óxidos puros.

Tabela VIII - Massa dos óxidos puros, dopados e depositados para a reação de fotohidroxilação com ácido tereftálico.

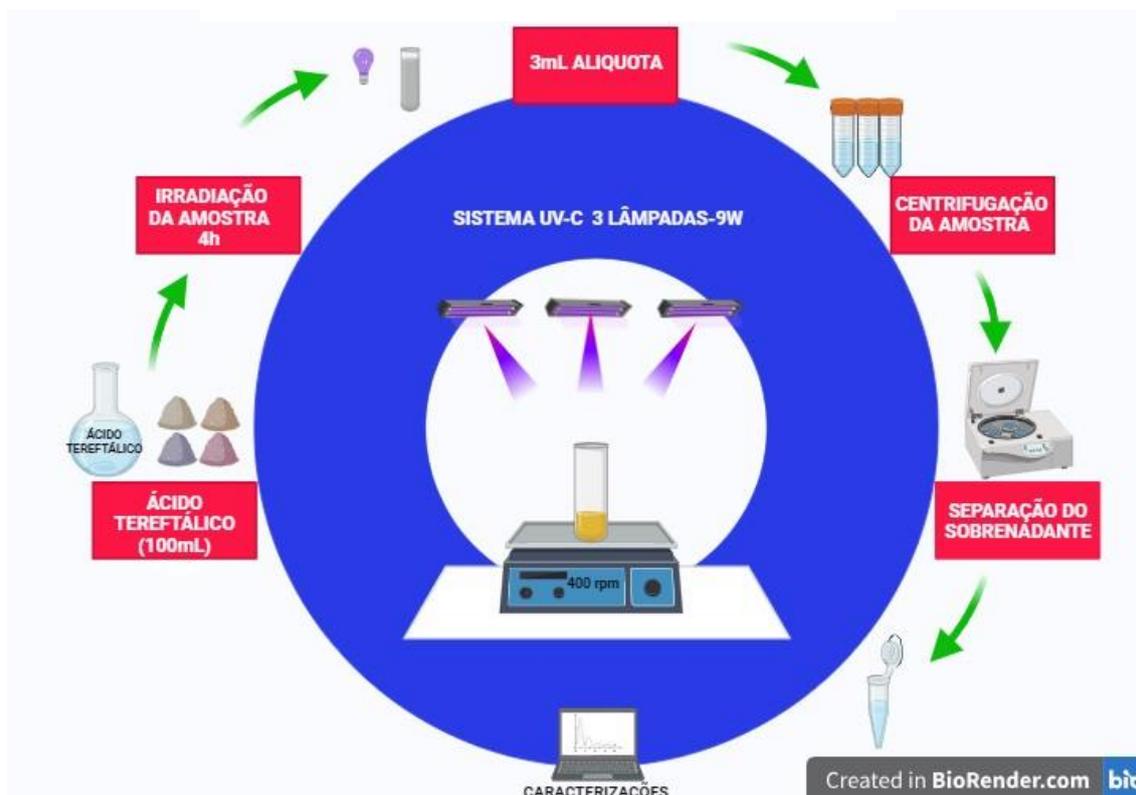
ÓXIDOS	MASSA (Mg)
SrSnO ₃	14,95
SrSnO ₃ _1%Cu	15,22
SrSnO ₃ _2,5%Cu	15,16
SrSnO ₃ _5%Cu	15,09
SrSnO ₃ @Ag_0,625 mmol	16,19
SrSnO ₃ @Ag_1,25 mmol	17,44
SrSnO ₃ @Ag_2,5 mmol	19,93
SrSnO ₃ @Ag_5,0 mmol	24,92

Cada material foi homogeneizado em 40 mL de uma solução de hidróxido de sódio (2 mmol L⁻¹) contendo 0,4 mmol L⁻¹ de ácido tereftálico, utilizando o mesmo reator descrito anteriormente, sob agitação magnética a 400 rpm.

Durante os testes de fotohidroxilação, alíquotas de cerca de 3,0 mL foram retiradas em 0, 15, 30, 60, e 120 min e em seguida as amostras foram centrifugadas por 20 min a 7500 rpm e os sobrenadantes foram coletados e seus espectros de emissão foram analisados em um espectrofluorímetro RF-5301PC da Shimadzu, excitação de 315 nm, monitorando a banda em 426 nm, a qual corresponde à banda principal de fluorescência do ácido 2-hidroxitereftálico.

A sumarização das etapas referentes à reação de fotohidroxilação do ácido tereftálico é descrita na Figura 9.

Figura 9- Etapas da reação de fotorradiação do ácido tereftálico.



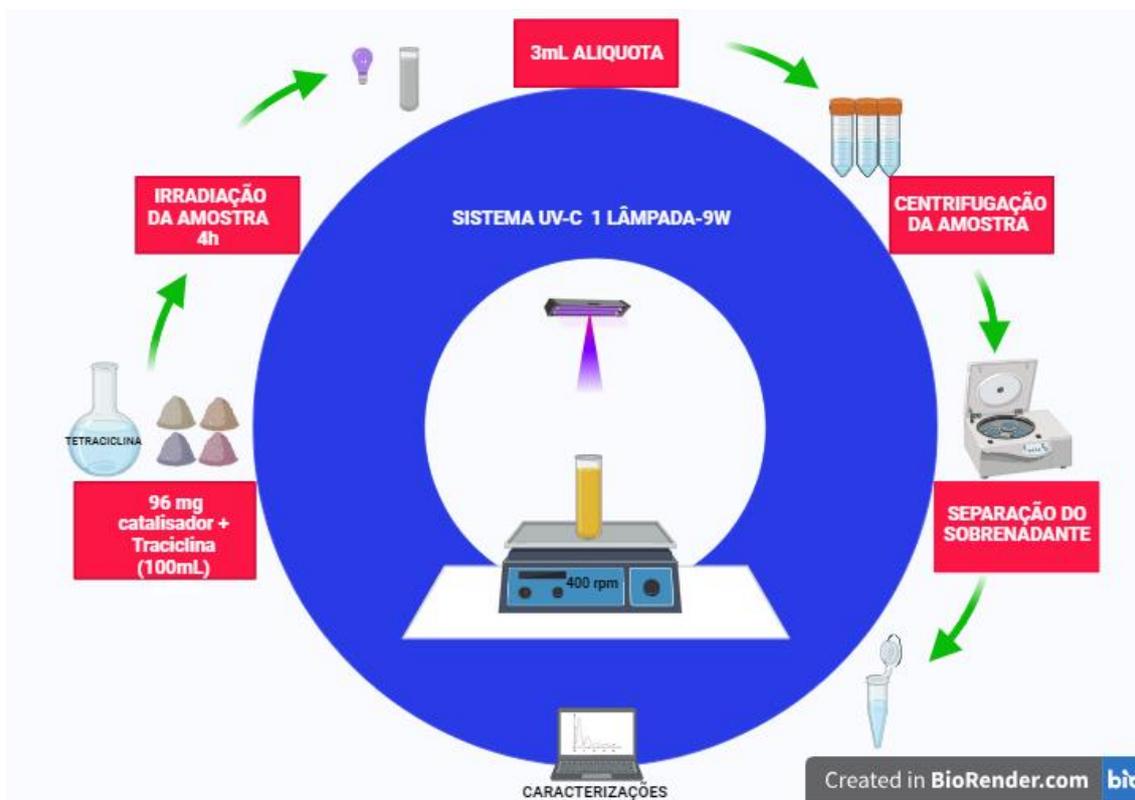
Fonte: autor, utilizando o programa BioRender.

2.6 Fotodegradação de Tetraciclina

A fotodegradação da tetraciclina (TC) foi monitorada espectrofotometricamente pelo decaimento da banda em torno de 357 nm em função do tempo. Para os testes de fotodegradação da TC, aproximadamente 96 mg de catalisador foram dispersos em um reator de quartzo com 100 mL da solução antibiótica TC na concentração de 10 ppm e irradiados por apenas uma das três lâmpadas colocadas no topo do fotorreator fabricado em laboratório. As condições de concentração do catalisador para a fotodegradação do TC empregadas no presente trabalho foram as mesmas utilizadas para a fotorradiação do ácido tereftálico, com exceção da quantidade de lâmpadas no fotorreator.

A sumarização das etapas referentes à reação de fotodegradação da tetraciclina é descrita na Figura 10 a seguir.

Figura 10 - Etapas de fotodegradação da Tetraciclina.



Fonte: autor, utilizando o programa Biorender.

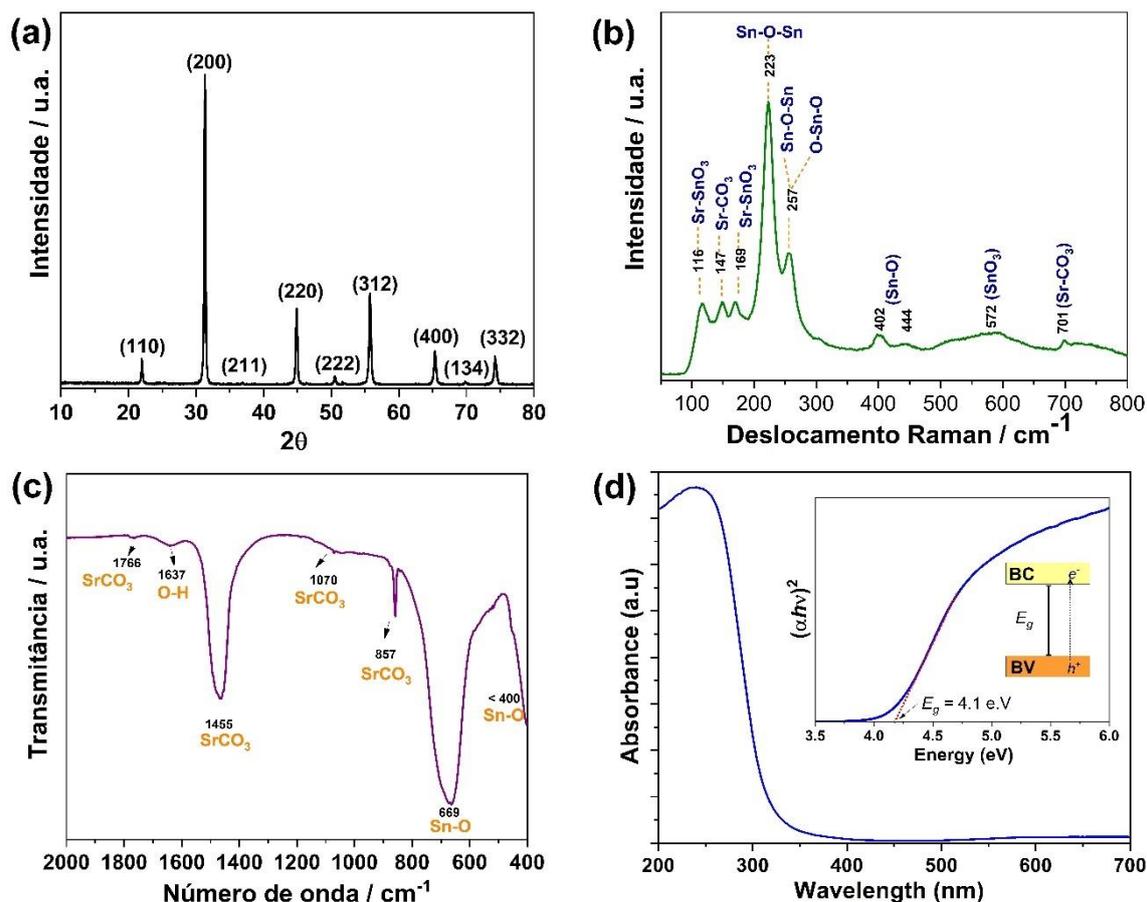
Capítulo 3: Resultados e discussão

O presente trabalho de tese apresenta a seguir resultados com grande contribuição para o entendimento da perovskita de SrSnO_3 uma vez que foi submetida a caracterizações por meio da técnica de EPR possibilitando a identificação de espécies paramagnéticas nunca antes observadas para esse tipo de material já bastante estudado pelo nosso grupo de pesquisa do NPE-LACOM. Traz também, contribuições significativas para os sistemas modificados com prata e cobre, uma vez que os mesmos foram aplicados em diversas reações importantes dentre elas: degradação de tetraciclina, geração de radicais hidroxila via fotohidroxilação de ácido tereftálico, agentes antimicrobianos, transesterificação do óleo de soja, esterificação do ácido oleico e como supercapacitores.

3.1. Síntese e caracterização do SrSnO₃

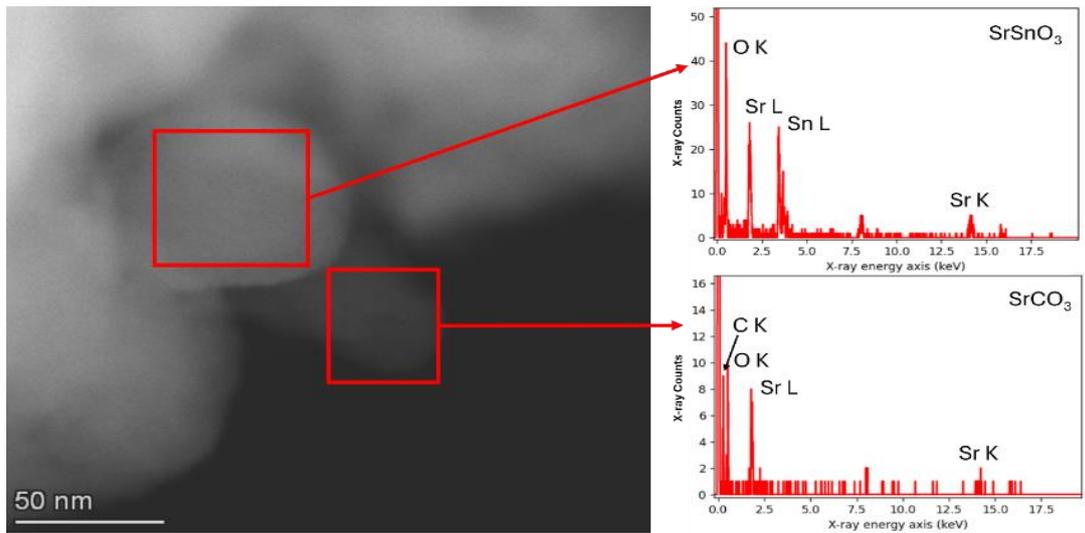
O padrão DRX do SrSnO₃ (Fig. 11a) confirma a formação da fase perovskita com estrutura ortorrômbica do tipo Pbnm, conforme a ficha ICDD 77-1798. A simetria de curto alcance foi confirmada por espectroscopia Raman (Fig. 11b), que mostrou picos bem definidos, atribuídos ao SrSnO₃ de acordo com a tabela IX. A presença de carbonato de estrôncio (SrCO₃) foi observada por espectroscopia Raman, espectroscopia IR (Fig. 11c) e confirmada por espectroscopia STEM-EDX (Fig. 11), como usual para perovskitas alcalino-terrosas obtidas pelo método Pechini (Honorio et al., 2020). O espectro de absorção UV-Vis para o SrSnO₃ (Fig. 11d) apresenta uma forte absorção na região UV, com um valor de gap direto (E_g) de 4,1 eV.

F. Figura 11- Caracterização da amostra SrSnO₃. (a) Padrão de DRX; (b) espectro Raman; (c) espectro infravermelho; (d) UV-vis com valor E_g (inset).



Fonte: autor.

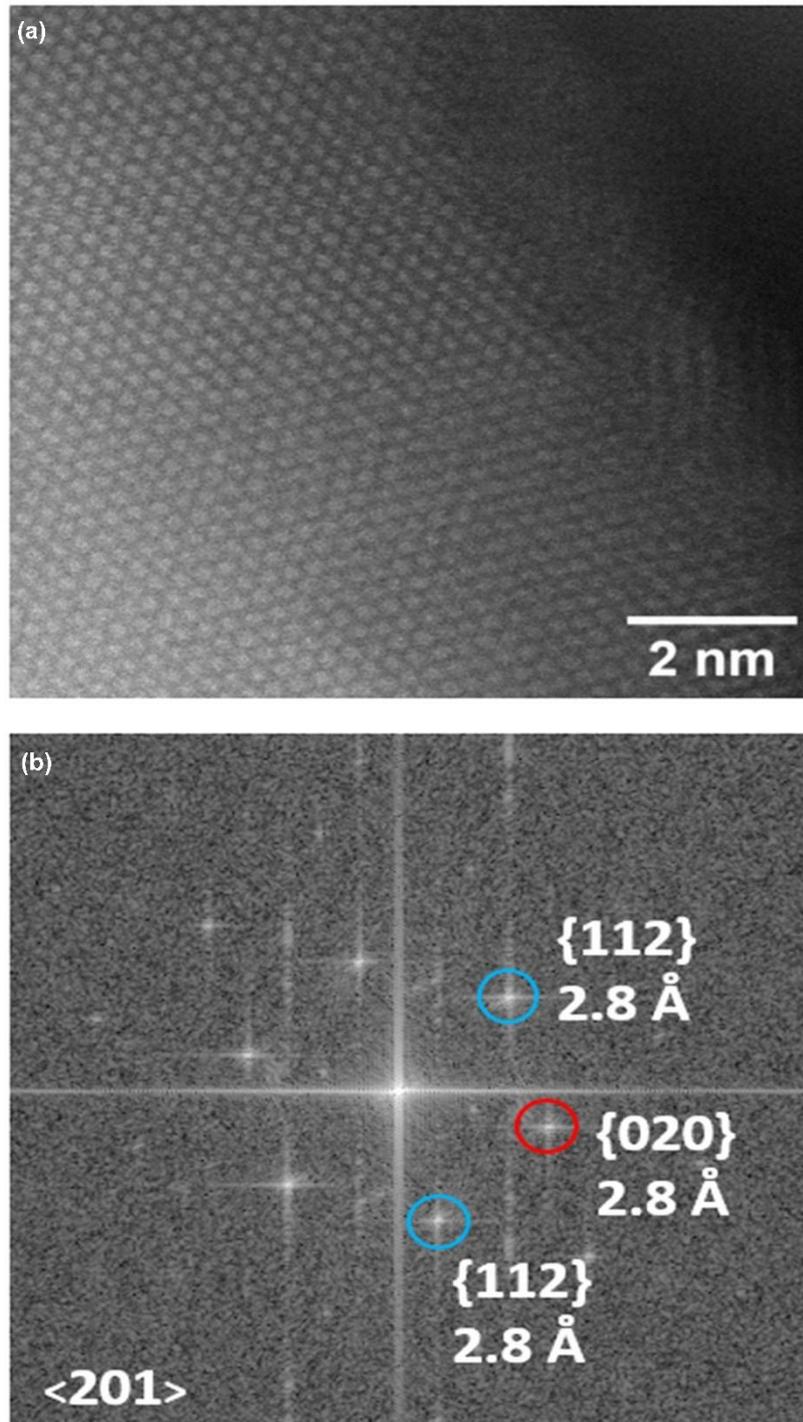
Figura 12- – Imagem HRTEM e espectros EDX coletados em duas regiões diferentes confirmando a formação de SrSnO_3 e a presença de SrCO_3 como fase secundária.



Fonte: autor.

Uma imagem HAADF-STEM é mostrada na Fig. 13, com uma Transformada Rápida de Fourier extraída exibindo picos de intensidade em valores atribuídos aos planos $\{112\}$ e $\{020\}$, ambos com um espaçamento de aproximadamente $2,8 \text{ \AA}$ para a estrutura calculado a partir do padrão DRX, com $a = 5,64 \text{ \AA}$, $b = 5,77 \text{ \AA}$ e $c = 8,01 \text{ \AA}$.

Figura 13 - (a) imagem HAADF-STEM do cristal orientado ao longo da direção $\langle 201 \rangle$; (b) Transformada Rápida de Fourier.



Fonte: Autor.

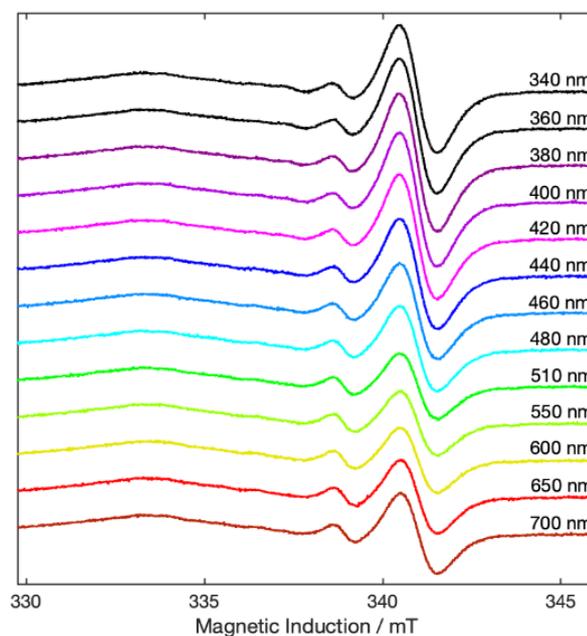
Tabela IX- Modos ativos e frequências para o SrSnO₃.

Modo	Γ	Experimental (cm ⁻¹)	Referência (Lucena et al., 2013)
Sr-SnO ₃	B _{2g}	116	114
Sr-SnO ₃	A _g	169	168
Sn-O-Sn	A _g	223	220
Sn-O-Sn / O-Sn-O	A _g	257	255
SnO ₃	A _g	402	400
Sn-O ₃ / Sn-O	-	444	-
Sn-O ₃ / Sn-O	-	572	580

Fonte: autor

Para elucidar a geração de elétrons/buracos e os mecanismos de aprisionamento sob irradiação, foi utilizada a espectroscopia EPR. Espécies paramagnéticas estão presentes na amostra em todos os comprimentos de onda aos quais o material está exposto (Fig. 13), e mesmo o espectro no escuro mostra a presença de espécies paramagnéticas (espectro ii, Fig. 13a). Curiosamente, embora a análise do gráfico Tauc (Fig. 10d) tenha revelado um *band gap* largo, de 4,1 eV, sugerindo que a luz UV é necessária para a excitação eletrônica BV → BC e a formação de elétrons/buracos; a espectroscopia EPR (Fig. 13) indica que o material responde à luz visível, como é evidente pela intensidade do sinal EPR que começa a aumentar entre 510 nm e 480 nm, ou seja, em energias muito inferiores aos 4,1 eV esperados. Esta resposta óptica não pode ser atribuída às transições BV → BC e é uma indicação de que é provável que estados doadores ou aceitadores no gap intra-banda estejam presentes.

Figura 14- Espectros EPR CW de banda X de SrSnO₃ não tratado, irradiado em diferentes comprimentos de onda.

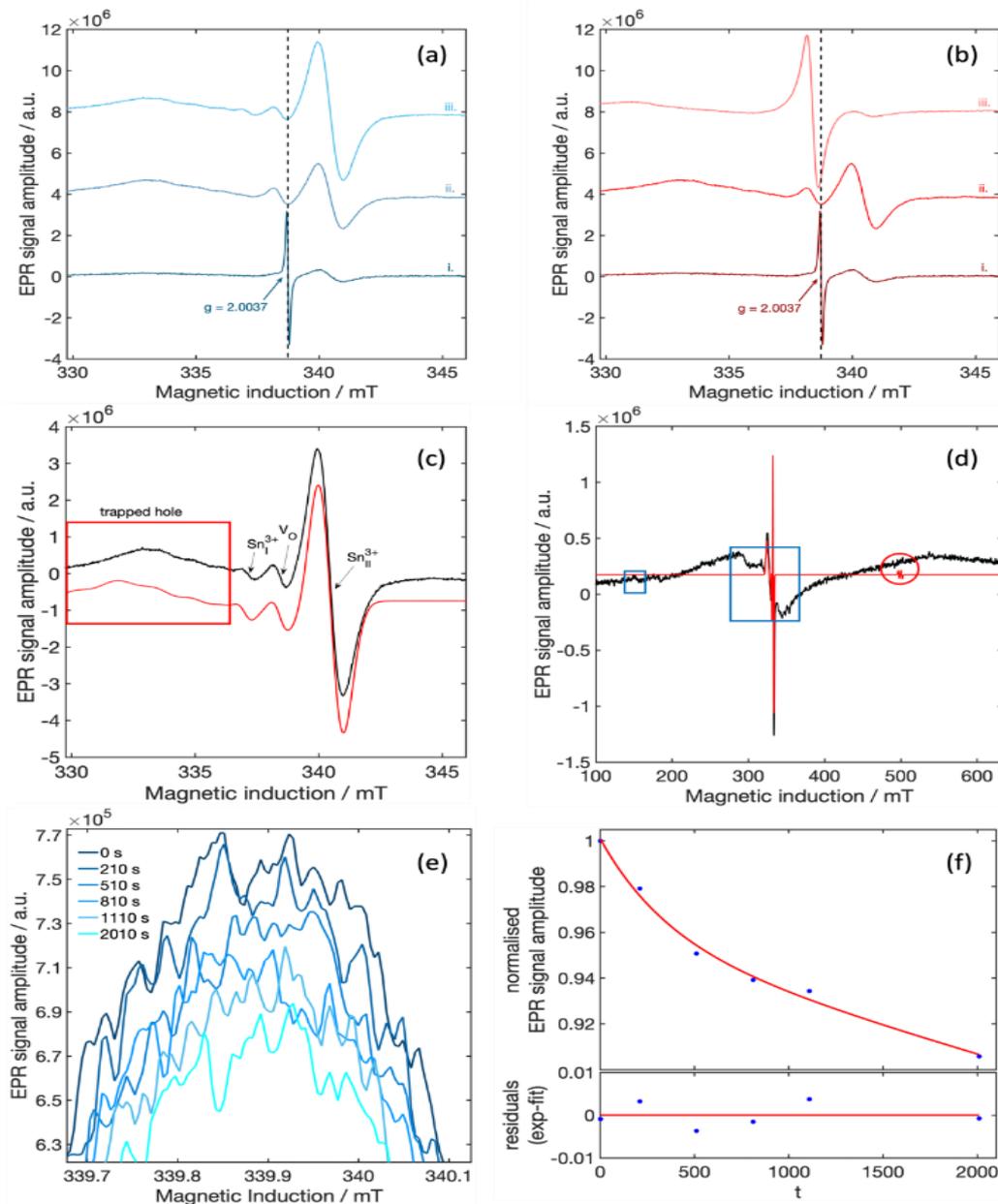


Fonte: autor.

Para averiguar a natureza química dessas espécies e elucidar a estrutura de banda do SrSnO₃, foram realizadas análises adicionais de EPR (Fig. 15), envolvendo espectros registrados sob irradiação a 455 nm (figura 15a); após redução térmica (figura 15b); e a avaliação cinética de redução de intensidade do pico após desligar a luz (figuras 15e e 15f).

O sinal EPR registrado para o SrSnO₃ é indicativo de três ressonâncias claras em $g = 2,014$, $g = 2,0058$ e $g = 1,994$, bem como uma banda larga em menor valor de indução magnética. Os espectros EPR correspondem às ressonâncias isotrópicas observadas em $g = 2,014$ e $g = 1,994$, foram atribuídas à presença Sn_I^{3+} e Sn_{II}^{3+} respectivamente (Fig. 14c), indicando a presença de Sn^{3+} em dois ambientes cristalográficos distintos, conforme relatado para semicondutores baseados em Sn, como Sn₂P₂S₆ (Brant et al., 2013), vidros de óxido de Sn (Aleksandrov et al., 1995), SnO₂ (Ivanovskaya et al., 2015), ZnO:Sn (Hausmann & Schreiber, 1971) e Ca₂SnO₄:Al (Krieke et al., 2021).

Figura 15- Espectros EPR CW de banda X de SrSnO₃ medidos à temperatura ambiente. (a) antes (ii) e depois (iii) da irradiação de 450 nm; (b) antes (ii) e depois (iii) do tratamento em atmosfera redutora; (c, d) espectro experimental (preto) e simulado (vermelho) de a.iii (quadrados azuis na figura (d) destacam ressonâncias associadas a impurezas de Fe³⁺ (não simuladas) presentes na amostra); (e) intensidade máxima de sinal da espécie Sn_{II}³⁺ em intervalos de tempo regulares após desligar a lâmpada de 450 nm; (f) cinética da intensidade do sinal Sn_{II}³⁺ EPR após desligar a lâmpada. O espectro i refere-se ao padrão interno (dpph).



Fonte: autor

A natureza isotrópica de g para $S = \frac{1}{2}$ do Sn³⁺ é principalmente ditada pelo caráter do elétron do orbital s , desemparelhado. Existem dois isótopos magnéticos

estáveis de Sn com spin nuclear diferente de zero (^{117}Sn , ^{119}Sn). Ambos têm spin nuclear $I = \frac{1}{2}$ e ocorrem em abundâncias de 7,68% e 8,59%, respectivamente. Como resultado, para cada espécie Sn^{3+} , o espectro EPR resultante consiste em uma linha central (não exibindo nenhuma hiperfina) e dois dubletos com sinal de baixa intensidade divididos pela interação hiperfina. Devido à grande magnitude da interação hiperfina (Tabela IX), o dubleto de campo baixo não pode ser observado nas frequências da banda X (Egemberdiev et al., 1979; Jaek et al., 1974; N Yamashita & S Asano, 1976). Um dubleto de campo alto foi reportado em alguns casos (Tabela IX). A baixa intensidade de sinal prevista para este dubleto (conforme representado pela simulação de $\text{Sn}_{\text{II}}^{3+}$ na Fig. 13c e com base em uma interação hiperfina, que é uma média dos valores relatados na Tabela IX), acoplado a uma baixa relação sinal-ruído do espectro em alta indução magnética (Fig. 3d), provavelmente resultou no dubleto sendo ofuscado pela presença de ruído no espectro. Além disso, a detecção de tal dubleto hiperfino para $\text{Sn}_{\text{I}}^{3+}$ é ainda mais problemática dada a concentração muito baixa de espécies $\text{Sn}_{\text{I}}^{3+}$ (Fig. 13a-c) na rede.

Tabela X- Parâmetros spin hamiltonianos de vários centros Sn^{3+} .

Host	Espécies	g	$A_{\text{iso}} (^{117}\text{Sn})/ \text{GHz}$	$A_{\text{iso}} (^{119}\text{Sn})/ \text{GHz}$	Referência
SrSnO_3	$\text{Sn}_{\text{I}}^{3+}$	2.014			Experimental
SrSnO_3	$\text{Sn}_{\text{II}}^{3+}$	1.994			Experimental
Ca_2SnO_4	$\text{Sn}_{\text{I}}^{3+}$	1.994	19.72	20.58	[18]
Ca_2SnO_4	$\text{Sn}_{\text{II}}^{3+}$	1.990	17.03	17.78	[18]
CaS		2.014	18.35	19.20	[19]
CaSe		2.090	15.72	16.53	[20]
KCl	$\text{Sn}_{\text{I}}^{3+}$	2.011		19.22	[21]
KCl	$\text{Sn}_{\text{II}}^{3+}$	1.997		22.60	[21]

Fonte: autor.

Na Fig. 13a, uma comparação dos espectros ii. e iii. revela que quando exposto à irradiação de 455 nm, a intensidade do sinal das espécies Sn_I^{3+} e Sn_{II}^{3+} aumenta. Isto sugere que mais Sn^{3+} pode ser formado após irradiação com fótons de 2,7 eV. Esta luz não é energética o suficiente para promover transições $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$ ($E_g = 4,1$ eV). Portanto, parece evidente que um estado de gap intra-banda doador pode estar presente, de onde os elétrons poderiam ser excitados para o BC e então presos como Sn^{3+} . Considerando que o Sn^{2+} diamagnético foi previamente detectado neste material (Honorio et al., 2020), sua presença como estado doador de gap intra-banda fornece uma explicação razoável para o comportamento observado sob irradiação de luz azul.

A intensidade do sinal pico a pico da ressonância Sn_{II}^{3+} foi acompanhada ao longo do tempo após o desligamento da luz, com cinética apresentada na Fig 13d. O decaimento global parece ocorrer a uma taxa muito baixa, ou seja, 91% da intensidade total do sinal EPR pico a pico após 30 minutos de irradiação é retida após 33,3 minutos depois do desligamento da luz, uma confirmação adicional da estabilidade relativamente alta de espécies Sn^{3+} em SrSnO_3 .

Um comportamento consideravelmente diferente foi observado após a redução térmica do SrSnO_3 . A ressonância em $g = 2,0058$ pode ser atribuída a vacâncias de oxigênio, que aprisionam um elétron e criam uma espécie paramagnética V_O^\bullet . Esta espécie não respondeu aos estímulos luminosos como mostrado na Fig. 13a, mas a intensidade do sinal de ressonância EPR aumentou significativamente após o tratamento térmico redutor (Fig. 13b), de acordo com a atribuição da ressonância $g = 2,0058$ a V_O^\bullet .

Finalmente, os espectros EPR também revelaram a presença de um sinal muito mais largo em $330 \text{ mT} < B_0 < 336\text{-}337 \text{ mT}$ (frequência de ressonância EPR 9,5 GHz). Uma atribuição inequívoca a esta ressonância larga é um desafio. Em primeiro lugar, pode ser devido a impurezas de Fe^{3+} que são conhecidas por exibirem características de $2,05 < g < 2,02$ (Castner Jr. et al., 1960). Isto é apoiado pelos amplos espectros de varredura que revelaram a presença de impurezas de Fe^+ (Fig. 13d). Em segundo lugar, o sinal também pode ser o resultado de diferentes centros O^- da rede (ou seja, buraco da banda de valência aprisionado pelo O^{2-}) (Howe & Gratzel, 1985; Jenkins & Murphy, 1999), com valores g aumentando se O^- estiver localizado próximo a espécies catiônicas, provavelmente Sr^{2+} . O $g//$ para um buraco preso em óxidos metálicos é geralmente em torno de 2,001–2,002 (Jenkins & Murphy, 1999). Contudo, aqui seria

ocultado pelas outras ressonâncias associadas a Sn^{3+} e V_o^* . Por último, outra explicação potencial para este sinal largo poderia ser a presença de oxigênio fisicamente absorvido na superfície da amostra.

Espécies Sn^{3+} , identificadas em perovskitas pela primeira vez, podem trazer uma visão sobre a atividade fotocatalítica do SrSnO_3 , apesar de seu amplo band gap. Sn^{3+} pode capturar elétrons foto gerados excitados de $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$, ou transferir elétrons para BC com energia muito menor, tornando-os disponíveis para reações posteriores.

3.2. Síntese e aplicação do $\text{Ag}_x@\text{SrSnO}_3$

3.2.1 Caracterização estrutural e morfológica dos compósitos

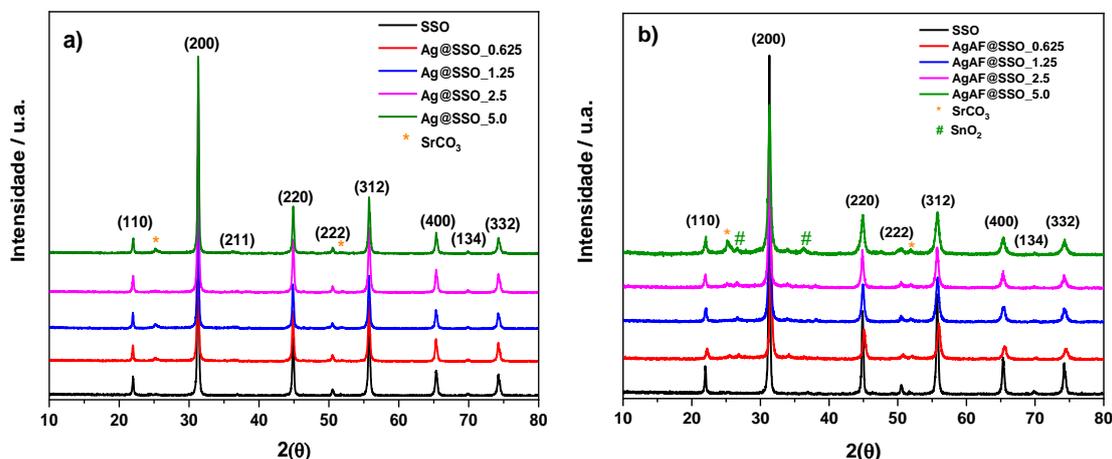
3.2.1.1 Difractometria de Raios-X

As figuras 16a e b ilustram os padrões de DRX para os compósitos $\text{Ag}_x@\text{SSO}$ e $\text{Ag}_x\text{AF}@\text{SSO}$. De acordo com os difratogramas para todos os sistemas, os picos de difração foram indexados utilizando a carta ICDD 77-1798, confirmando a formação de SrSnO_3 como uma perovskita de estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbnm em todas as amostras. No entanto, a presença de fase de carbonato de estrôncio também é observada (ICDD 05-0418), em consonância com trabalhos anteriores (Honorio et al., 2020); (Chantelle et al., 2020). A formação dessa fase em amostras de estannatos de metais alcalinos terrosos é bastante comum, devido ao método de síntese empregado que envolve a formação de citrato metálico contendo uma grande quantidade de carbono (Chantelle et al., 2020; Teixeira et al., 2019).

Na figura 16b, é possível notar que no sistema de fotodeposição com emprego de Ag e ácido fórmico há a aparição de picos que podem ser atribuídos à presença de SnO_2 de acordo com a carta ICDD. Posteriormente, afim de investigar tal observação, foram realizados testes onde SrSnO_3 puro e na presença de ácido fórmico foram irradiados com radiação UV-C em água e levados para difratometria de raios-X posteriormente. O difratograma exibido no apêndice, Fig A7, mostra que a adição de ácido fórmico leva a diminuição da intensidade dos picos associados tanto a fase de SnO_2 quanto a fase de SrCO_3 causando uma dissolução parcial dessas fases. Por outro lado, esse comportamento confirma a hipótese da entrada da Ag na rede do SrSnO_3

quando foi utilizada uma solução ácida sob irradiação UVC, que não foi observado no sistema sem ácido fórmico exibido na figura 16a.

Figura 16- Padrões de DRX das amostras Ag_x@SSO a) e Ag_xAF@SSO b).



Fonte: autor

Com relação à deposição, para ambos os sistemas não são observados picos referentes à Ag. Tal resultado pode ser explicado pelas baixas concentrações de prata utilizadas para a fotodeposição sobre o SSO. Outros trabalhos na literatura observaram esse mesmo tipo de comportamento durante o processo de síntese. De acordo com Junploy et al. (2014), na formação do compósito Ag_x@SSO a concentração de prata contribuiu para a não detecção de picos referentes ao metal que foi depositado por via úmida a partir da redução da Ag⁺ pelo etileno glicol. Por outro lado, Subhan et al. (2021) conseguiram identificar por DRX picos referentes a Ag metálica após síntese do nanocompósito Ag_x@SSO pelo método de co-precipitação. Ghubish et al. (2022), também notaram a presença de picos atribuídos à Ag com o aumento da quantidade da mesma.

Avaliação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária

Baseando-se na carta ICDD 77-1798, foram calculados os parâmetros de rede (a, b, c) e o volume da célula unitária (V) para as amostras de SSO, Ag_x@SSO e Ag_xAF@SSO, Tabela XI.

Tabela XI- Parâmetros teóricos e experimentais do sistema SrSnO₃, Ag_x@SrSnO₃ e Ag_xAF@SrSnO₃

Sistemas	Parametros de Rede			Volume	FWHM	Tamanho de Cristalito
	(Å)			(Å) ³	(200)	(nm)
	a	b	c	V		TC
SSO (padrão)*	5.71	5.71	8.06	263	-	-
SSO Experimental	5.64	5.77	8.01	261	0.2235	43.0
Ag@SSO_0.625	5.70	5.70	8.06	263	0.2479	37.5
Ag@SSO_1.25	5.70	5.70	8.07	263	0.2543	36.3
Ag@SSO_2.5	5.70	5.71	8.05	262	0.2634	34.7
Ag@SSO_5.0	5.70	5.70	8.06	262	0.2444	38.2
AgAF@SSO_0.625	5.69	5.67	8.04	259	0.3403	34.4
AgAF@SSO_1.25	5.71	5.70	8.05	262	0.3513	38.7
AgAF@SSO_2.5	5.72	5.70	8.06	263	0.3299	35.4
AgAF@SSO_5.0	5.71	5.69	8.08	263	0.4209	35.8

* Dados da ficha ICDD 77-1798

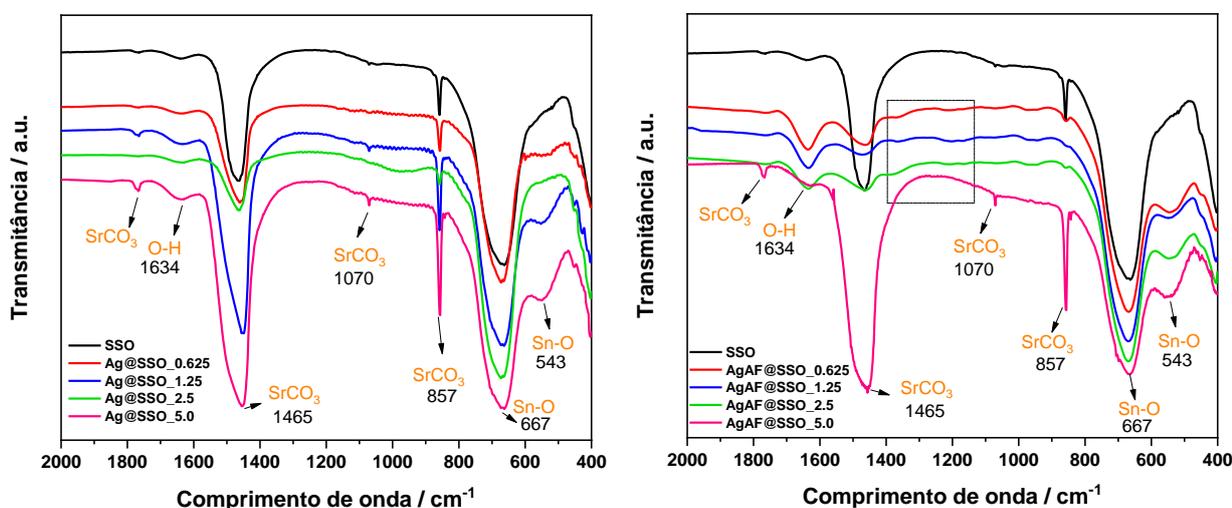
Fonte: autor

Para o sistema SrSnO₃ puro, foi observado que os valores dos parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’ e o volume da célula unitária são menores que os valores do padrão, o que pode ser devido a uma maior desordem a longo alcance na estrutura do material. A deposição da prata promoveu pequenas variações nos parâmetros de rede comparado ao material puro, sendo que os valores de ‘a’ e ‘b’ ficaram mais próximos um do outro e mais compatíveis com o valor teórico. Esse comportamento indica que o processo de irradiação UVC promove uma pequena alteração estrutural, relacionada à elevada energia dessa irradiação. Além disso, foi observado um leve aumento na desordem a longo alcance, associada a uma redução do tamanho de cristalitos para todas as amostras, sendo a maior alteração observada quando foi utilizado ácido fórmico como apresentado na Tabela XI. Tal comportamento confirma a influência da irradiação UV-C no material, em especial, no ambiente ácido. Além da ação da irradiação sobre a perovskita, não é possível excluir uma dopagem de Ag na rede cristalina de SrSnO₃.

3.2.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras SSO, $Ag_x@SSO$ e $Ag_xAF@SSO$ são apresentados na figura 17a e 17b, respectivamente. Para a amostra do SSO puro, pode-se notar uma banda intensa e larga no espectro situada em 662 cm^{-1} atribuída às vibrações do modo de estiramento (Sn-O) associada à perovskita ortorrômbica com distorção estrutural de octaedros SnO_6 corroborando com os trabalhos de Honório et al. (2018), que indicam a formação dessa banda em 667 cm^{-1} , Melo et al. (2011) em 666 cm^{-1} e também Alves et al. (2009) em 674 cm^{-1} . Já as demais bandas estão associadas ao estiramento de carbonato em torno de 1460 (forte), 1070 (fraca), 1035 (fraca) e 860 cm^{-1} (média) evidenciando que o carbonato de estrôncio está presente como fase secundária resultado este que foi observado nos trabalhos citados anteriormente que relatam que o carbonato pode ser considerado como uma impureza sem qualquer influência na estrutura do composto (Honorio et al., 2020).

Figura 17- Espectros de infravermelho dos sistemas $SrSnO_3$, $Ag_x@SSO$ a) e $Ag_xAF@SSO$ b).



Fonte: autor

Após o processo de fotodeposição de Ag nos dois sistemas, $Ag_x@SSO$ e $Ag_xAF@SSO$, a banda em 667 cm^{-1} que corresponde às vibrações do modo de estiramento (Sn-O) manteve a sua intensidade preservada indicando que mesmo após a fotodeposição com prata, as perovskitas ortorrômbicas ainda exibem perfis de octaedros SnO_6 com distorção estrutural. É possível observar ainda, o surgimento de uma segunda banda em torno de 540 cm^{-1} , tanto para $Ag_x@SSO$ quanto para $Ag_xAF@SSO$. Esse

comportamento pode ser justificado por meio da interação entre a superfície da perovskita com as nanopartículas de prata ou mesmo ao processo de irradiação com radiação UVC, que pode ter gerado defeitos na superfície do material. Essa mesma banda foi observada por Melo et al. (2011), ao efetuar a dopagem do SrSnO_3 com Cu, que leva a um aumento na distorção dos octaedros. Sob essa ótica, pode-se supor que o processo de fotodeposição promoveu uma leve desorganização a curto alcance dos octaedros.

Nos espectros do sistema que utilizou ácido fórmico, nota-se o surgimento de bandas em torno de 1372 cm^{-1} e 1212 cm^{-1} . Tais bandas podem ser decorrentes de resquícios de ácido fórmico que podem estar presente na superfície do material formado após o processo de síntese uma vez que não há realização de queima desse material.

3.2.1.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros de absorção para o SSO puro e seus compósitos $\text{Ag}_x\text{@SSO}$ $\text{Ag}_x\text{AF@SSO}$ estão dispostos nas Figuras 18a e 18b, respectivamente.

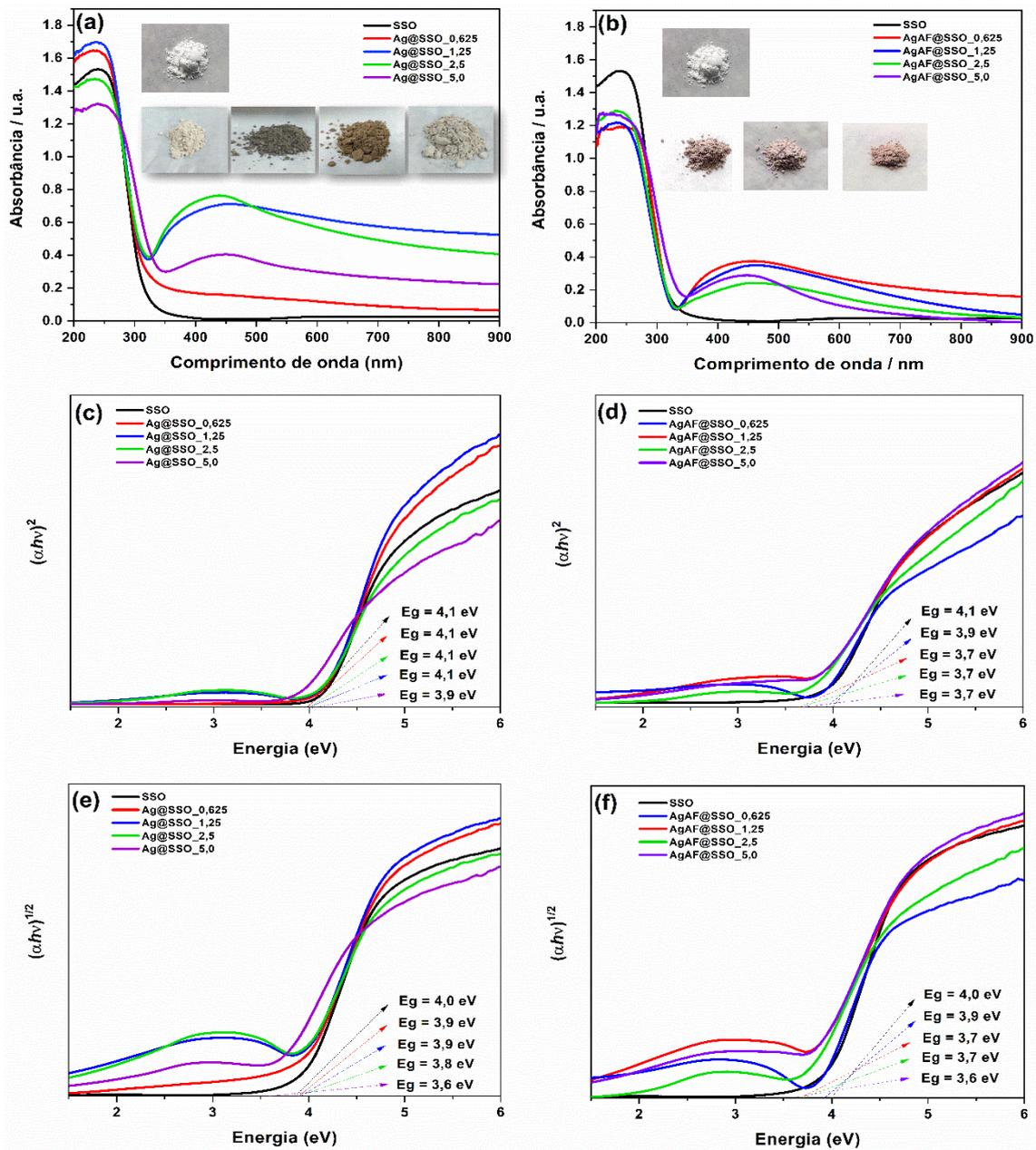
O SrSnO_3 puro apresenta uma alta intensidade de absorção em torno de 300 nm com máximo em 250 nm, para o composto puro e é relatada na literatura como as transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT) em grupos octaédricos SnO_6 que tende a zero para maiores comprimentos de onda (Melo et al., 2011; Muralidharan et al., 2019).

Após a fotodeposição da Ag, nota-se um aumento da banda de absorção na região do visível acima de 350 nm em todos os compósitos. A maior absorção foi para a amostra com menor quantidade de prata ($\text{AgAF@SSO}_{0.625}$) e utilizando ácido fórmico. A partir dos espectros UV-Vis ainda é possível observar que o aumento do teor de prata e a adição de ácido fórmico levam a um estreitamento da banda na região do visível, com intensidade máxima de absorção em torno de 450 nm para $\text{AgAF@SSO}_{5,0}$.

Esse mesmo comportamento de absorção de luz no visível foi evidenciado em materiais semelhantes de outros autores (Junploy et al., 2014; Ye et al., 2022). Segundo Moghaddam-Mollazade et al. (2011), é bem conhecido que essas absorções na região visível estão relacionadas a plasmons de superfície, característicos de nanopartículas de metais nobres com tamanhos variando de 2 a 100 nm. Da mesma forma, Junploy et al.

(2014) relataram que tais bandas podem ser atribuídas ao típico fenômeno de ressonância plasmônica de superfície de elétrons livres na banda de condução dos AgNps. Além disso, Zhang et al. (2016) reportam que esse alargamento da banda de absorção pode estar associado à ampla distribuição de tamanho de Ag NPs na superfície do material. Ainda em relação ao tamanho das nanopartículas, a variação de tamanho também pode estar associada à alteração de cor observada nas amostras.

Figura 18- (a) Espectros de absorbância para Agx@SSO; (b) Espectros de absorbância para AgxAF@SSO; (c) Band gap direto para Agx@SSO; (d) Band gap direto para AgxAF@SSO; (e) Band gap indireto para Agx@SSO; (f) Band gap indireto para AgxAF@SSO.



Fonte: autor.

Os valores de band gap direto, Figura 18c e 18d, encontrados para as amostras sintetizadas neste trabalho estão próximos daqueles relatados na literatura. Especificamente, Honorio et al (2020) observaram um band gap direto de 4,0 eV para amostras de SrSnO₃ preparadas pelo método Pechini modificado usando estanho como precursor. Da mesma forma, Chantelle et al (2020) determinaram um band gap direto experimental de 4,05 eV para amostras sintetizadas pelo método modificado de Pechini via cloreto de estanho. Por outro lado, Zhang et al (2007b) relataram um band gap direto de 4,1 eV para amostra de SrSnO₃ obtida pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e Lee et al. (2012b) obtiveram um band gap de 4,01 eV para amostras preparadas pelo método convencional de reação no estado sólido. Outros autores diferentes relataram valores ligeiramente mais baixos de band gap de 3,9 eV (Alammar, Slowing, et al., 2017; Mizoguchi et al., 2004; Schumann et al., 2016). Por outro lado, agora considerando transições indiretas, Figura 16d, para material SrSnO₃, o valor de gap indireto calculado do SrSnO₃ puro foi de 3,90 eV, o que também está de acordo com os dados da literatura experimental (Honorio et al., 2020; Lucena et al., 2022). Por outro lado, Chantelle et al, (2020) relataram um valor experimental de band gap indireto de 3,54 eV para a perovskita SrSnO₃ não dopada.

Para os materiais nanocompósitos AgAF@SSO, foi observada um ligeira redução dos valores do band gap em função do teor de Ag (Figura 18e e f). Essa redução nos valores de band gap pode estar relacionada com o aumento da desordem a curto e longo alcance na perovskita, que refletiu no aumento do valor de FWHM e na banda em 540 cm⁻¹ no infravermelho. Por outro lado, uma outra possibilidade é a entrada da Ag na rede do SrSnO₃.

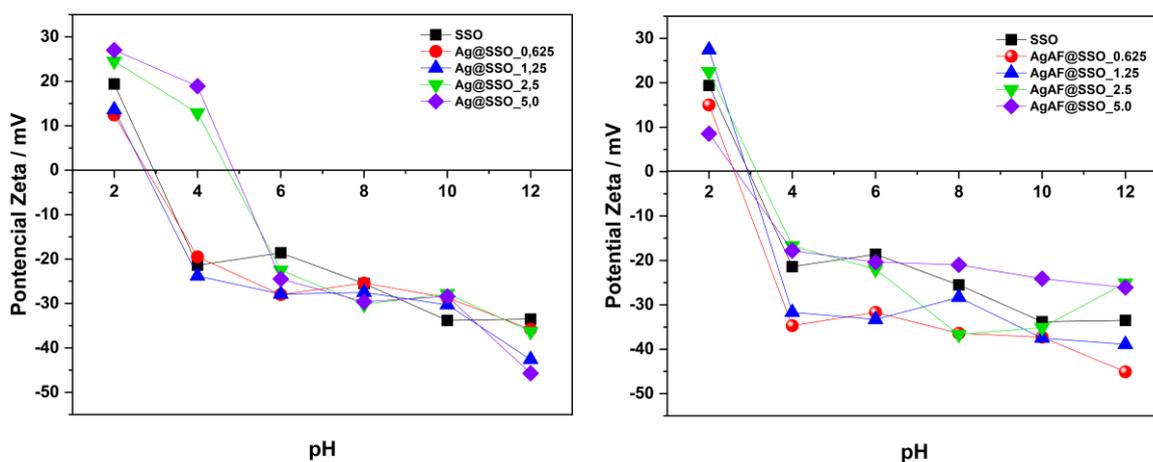
3.2.1.4 Potencial Zeta

A carga na superfície de um material afeta à sua capacidade de adsorção, e conseqüentemente com o desempenho fotocatalítico do material, já que o processo de adsorção do poluente é etapa fundamental na fotocatalise (de Sousa Filho & Weber, 2021). Dessa maneira, o potencial Zeta foi obtido para os materiais sintetizados neste trabalho (Figura 19).

Pode-se então observar que o SrSnO₃ puro apresenta ponto de carga zero (PCZ) em pH 3,0. Após a fotodeposição de Ag, sobretudo com o aumento da concentração, o

PCZ ocorre em maiores valores, atingindo pH 5,0. Esta variação no ponto de carga zero observada para os nanocompósitos $\text{Ag}_x\text{@SSO}$ ($x = 2,5/5,0$) em relação às outras amostras pode estar relacionada com a formação de Ag^+ na superfície do SrSnO_3 tornando-a mais positiva deslocando o ponto de carga zero para pH 5,0 corroborando com suas bandas plasmônicas pouco definidas no espectro UV-vis desse sistema. No entanto, tal comportamento não foi observado para o sistema $\text{Ag}_x\text{AF@SSO}$, em que o ponto de carga zero manteve-se em torno do pH 3, o que pode estar relacionado à presença de ácido fórmico na superfície do material. Além disso, o aumento da concentração de Ag também leva a um acréscimo de cargas negativas na superfície em valores de pH elevados. Este comportamento também foi observado por Ghubsish et al. (2022). De acordo com estes autores, após a deposição das nanopartículas de Ag em SrSnO_3 foram observados aumentos nos valores da carga elétrica de superfície do SrSnO_3 de -27 mV para -39 mV no compósito $\text{Ag}_x\text{@SSO}$. Sendo assim, esse aumento possivelmente está associado a captura elétrons pela prata.

Figura 19- Potencial Zeta do sistema $\text{Ag}_x\text{@SrSnO}_3$.



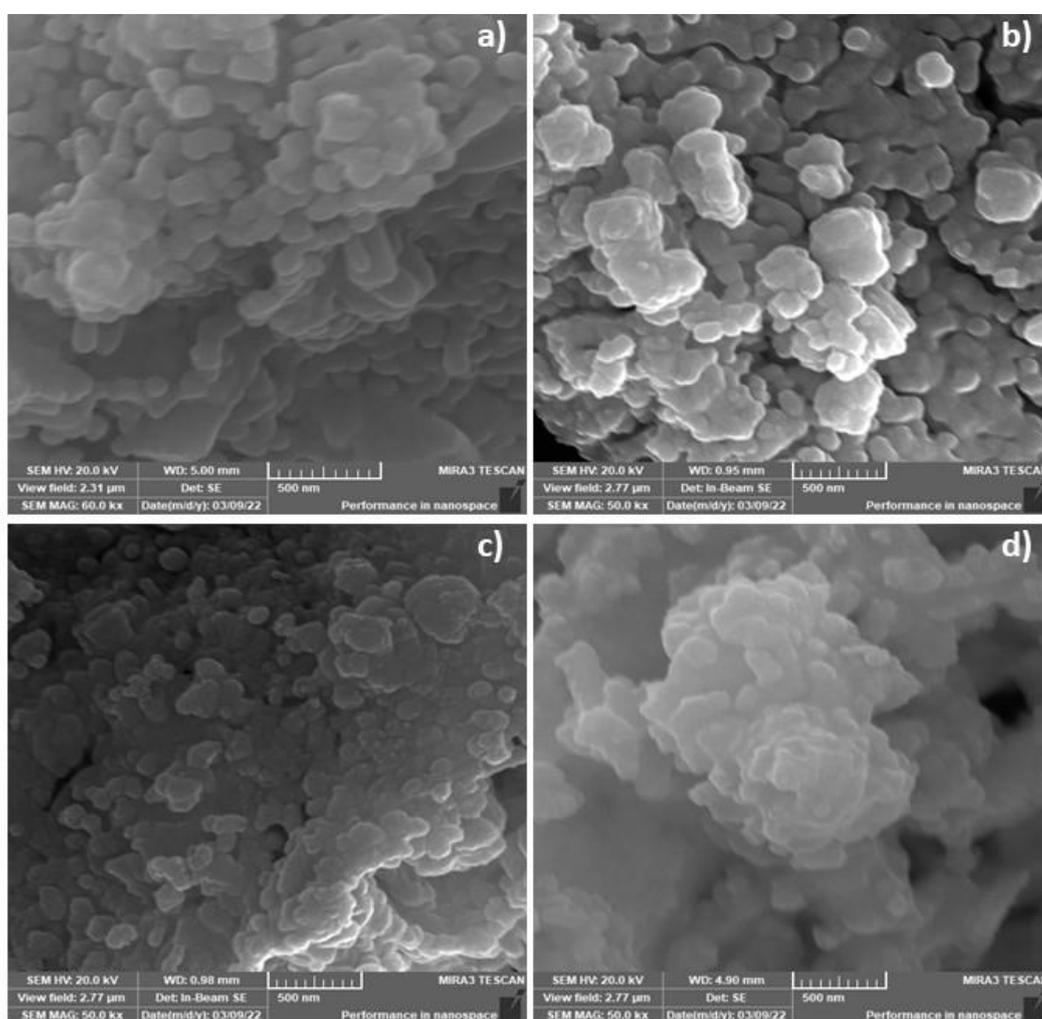
Fonte: autor.

3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

As micrografias FE-SEM para o sistema SrSnO_3 (SSO) e $\text{Ag}_x\text{@SSO}$ (1.25, 2.5 e 5.0 mmol) estão dispostas na figura 20. De acordo com as imagens de FE-SEM, pode-se inferir que a fotodeposição da Ag^+ não gerou alteração morfológica significativa na superfície do SrSnO_3 o que está de acordo com as caracterizações anteriores em razão da baixa concentração de nanopartículas de prata na superfície do estanato mesmo para

a amostra sintetizada na presença de maior concentração de precursor de prata (5,0 mmol L⁻¹, Ag@SSO_5.0). Sendo assim, o que se nota é a presença de partículas em formato esférico agrupadas formando grandes aglomerados tanto para a amostra de SrSnO₃ quanto o nanocompósito contendo Ag (Ag_x@SSO). A formação de partículas aglomeradas é característica do método de síntese aplicado, o qual envolve a combustão de uma grande quantidade de matéria orgânica durante o processo de pré-tratamento para formação dos pós precursores, além do processo de calcinação para dar origem ao material cristalino desejado.

Figura 20- Imagens de FE-SEM das amostras de: a) SrSnO₃; b) Ag@SSO_1,25; c) Ag@SSO_2,5; d) Ag@SSO_5,0.



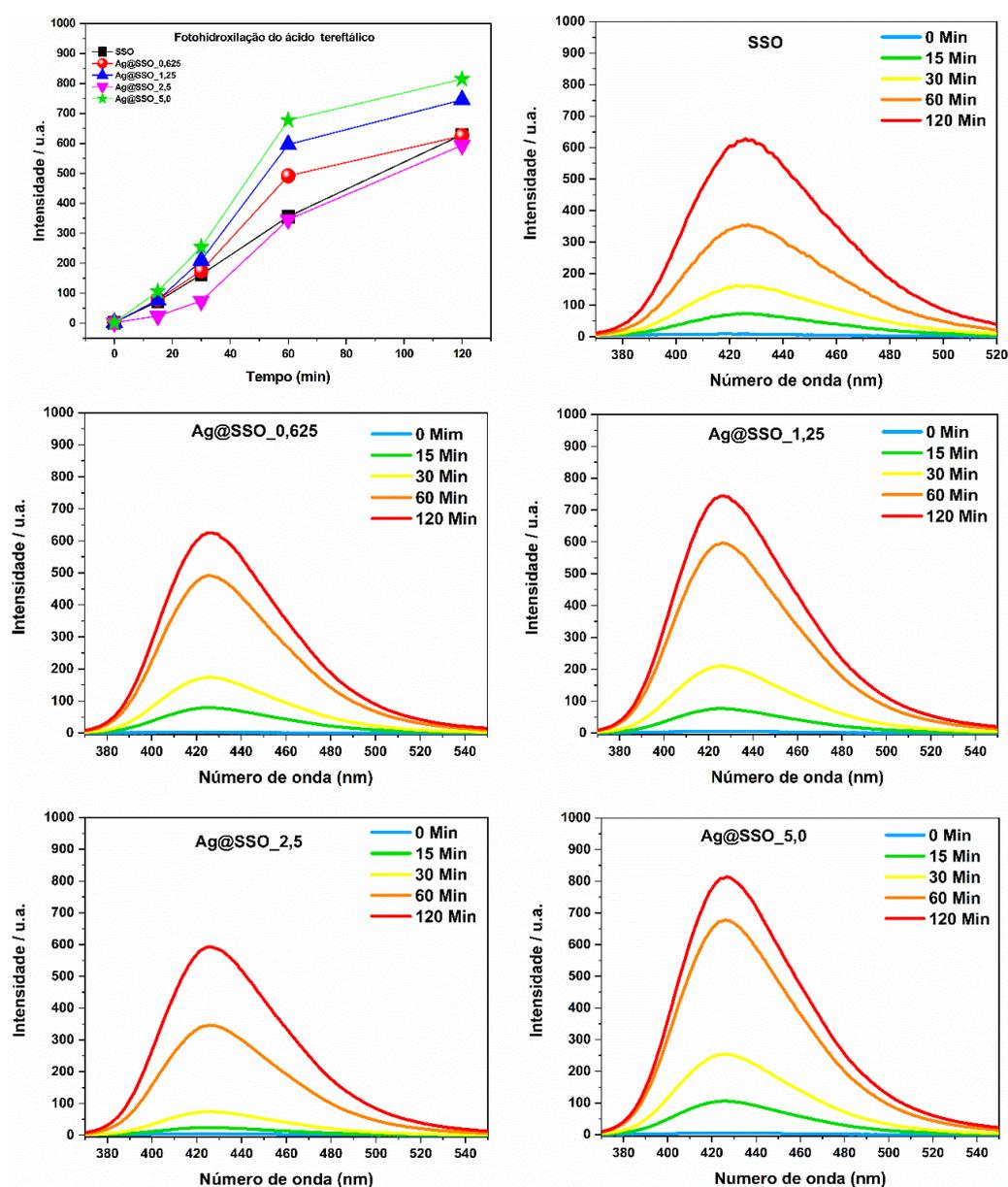
Fonte: autor.

3.2.2 Testes Fotocatalíticos

3.2.2.1. Fotohidroxilação do ácido tereftálico (TA)

De modo a investigar a capacidade de formação de radicais hidroxilas e entender a atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas neste trabalho na degradação da molécula alvo, testes de fotohidroxilação do ácido tereftálico (TA) na presença dos fotocatalisadores foram realizados sob irradiação UVC. O gráfico de intensidade de fluorescência versus o tempo de exposição à lâmpada UVC, considerando a banda em 426 nm, referente ao ácido 2-hidroxitereftálico, é mostrado nas Figuras 21 e 22.

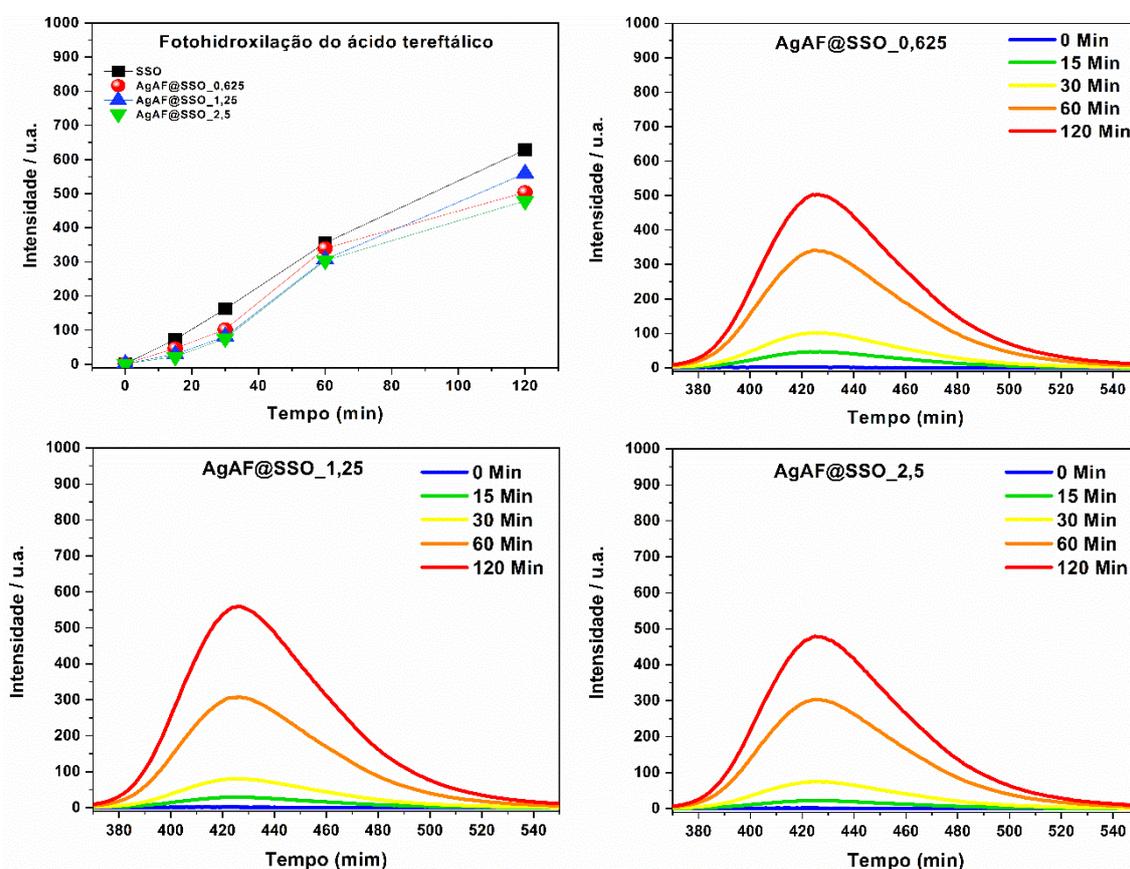
Figura 21- Intensidade de fluorescência em 426 nm em função do tempo para o sistema SSO e Agx@SSO.



Fonte: autor.

A intensidade de fluorescência demonstra que a geração de radicais hidroxila aumenta em função do tempo para todos os materiais sintetizados neste trabalho, especialmente para o nanocompósito contendo maior teor de prata. Nesse contexto, os resultados apresentados indicam que a atividade fotocatalítica de fotorradicalização do ácido tereftálico pode ser melhorada por meio da deposição de nanopartículas de Ag com resultado superior ao SrSnO_3 puro, que também apresentou bom desempenho fotocatalítico na geração de radicais hidroxila.

Figura 22- Figura 1 - Intensidade de fluorescência em 426 nm em função do tempo para o sistema SSO e $\text{Ag}_x\text{AF@SSO}$.



Fonte: autor.

Os valores de fotoradicalização obtidos para as amostras $\text{Ag}_x\text{AF@SSO}$ foram inferiores comparados ao sistema com Ag depositada sem a presença de ácido fórmico. Esse comportamento pode estar relacionado a uma dependência da intensidade com as menores concentrações de Ag na superfície do SrSnO_3 . He et al (2003) relatam que concentrações mais baixas de Ag podem aumentar a eficiência de remoção de poluentes

em processos fotoeletroquímicos, enquanto uma carga mais alta de Ag diminui sua eficiência devido ao bloqueio da luz UV pelos grãos de Ag. Outra possibilidade é a influência da presença de ácido fórmico adsorvido na superfície do material ou ainda, a entrada da prata na rede cristalina do SrSnO₃, de modo que o material não atuaria como um compósito.

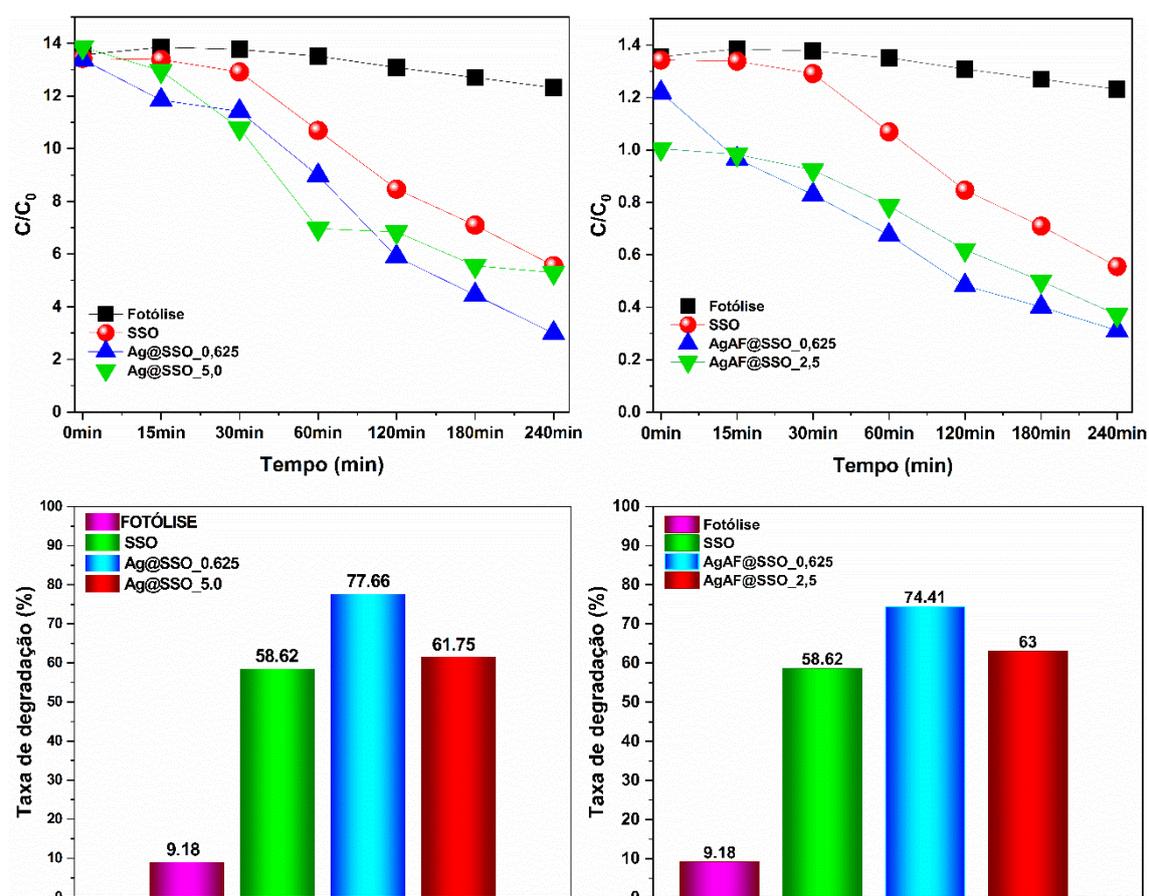
Teixeira et al. (2019) também observaram uma intensa geração de radicais hidroxila durante a foto-hidroxilação de TA na presença de SrSnO₃ em 8 h de reação. Sob esse aspecto, estudos teóricos e experimentais de alguns autores (Alammar, Slowing, et al., 2017; Butler & Ginley, 1978) propõem que em materiais do tipo Sr_xSn_xO₃ a borda da banda de valência é suficientemente positiva para a doação de elétrons de H₂O adsorvidas na superfície combinando com os buracos (h^+) na banda de valência (VB), levando à formação de radicais hidroxila (\bullet OH) que reagem com o ácido tereftálico. Por outro lado, Teixeira et al (2019) relatam que a geração de radicais também pode ocorrer pela adsorção entre O₂ e combinação com os elétrons (e^-) fotogerados na banda de condução (CB), em uma conversão de dois estágios do radical do íon superóxido (\bullet O₂⁻) para o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Honorio et al. investigaram a geração de radicais hidroxila (\bullet OH) na fotohidroxilação do TA utilizando amostras de SrSnO₃ e SrSnO₃@ZrO₂, obtendo expressivo aumento na geração de \bullet OH associando esse resultado aos radicais que podem ser formados, mais provavelmente pela oxidação de H₂O.

O efeito da incorporação de Ag na superfície do SrSnO₃ e a sua influência sobre a atividade fotocatalítica têm sido abordadas como meio capaz de diminuir os efeitos de recombinação de portadores de carga (e^-/h^+) (Li et al., 2010). Wu et al. (2017) observaram que a maior degradação de alaranjado de metila (MO) é alcançada com a amostra 5% Ag@SrTiO₃, sendo atribuída à maior captação de luz visível devido à ressonância de plasmons das nanoestruturas de Ag e separação de carga fotogerada na interface Ag/SrTiO₃. Ainda de acordo com os autores, através da aplicação de medições fotoeletroquímicas em amostra de Ag@SrTiO₃, a fotocorrente observada pode refletir no número de portadores de carga produzido a partir da luz incidente. Nesse caso, a densidade de fotocorrente foi excelente no material citado e poderia sugerir uma separação de carga fotoelétrica mais eficiente em relação ao material original.

3.2.2.2 Degradação da Tetraciclina

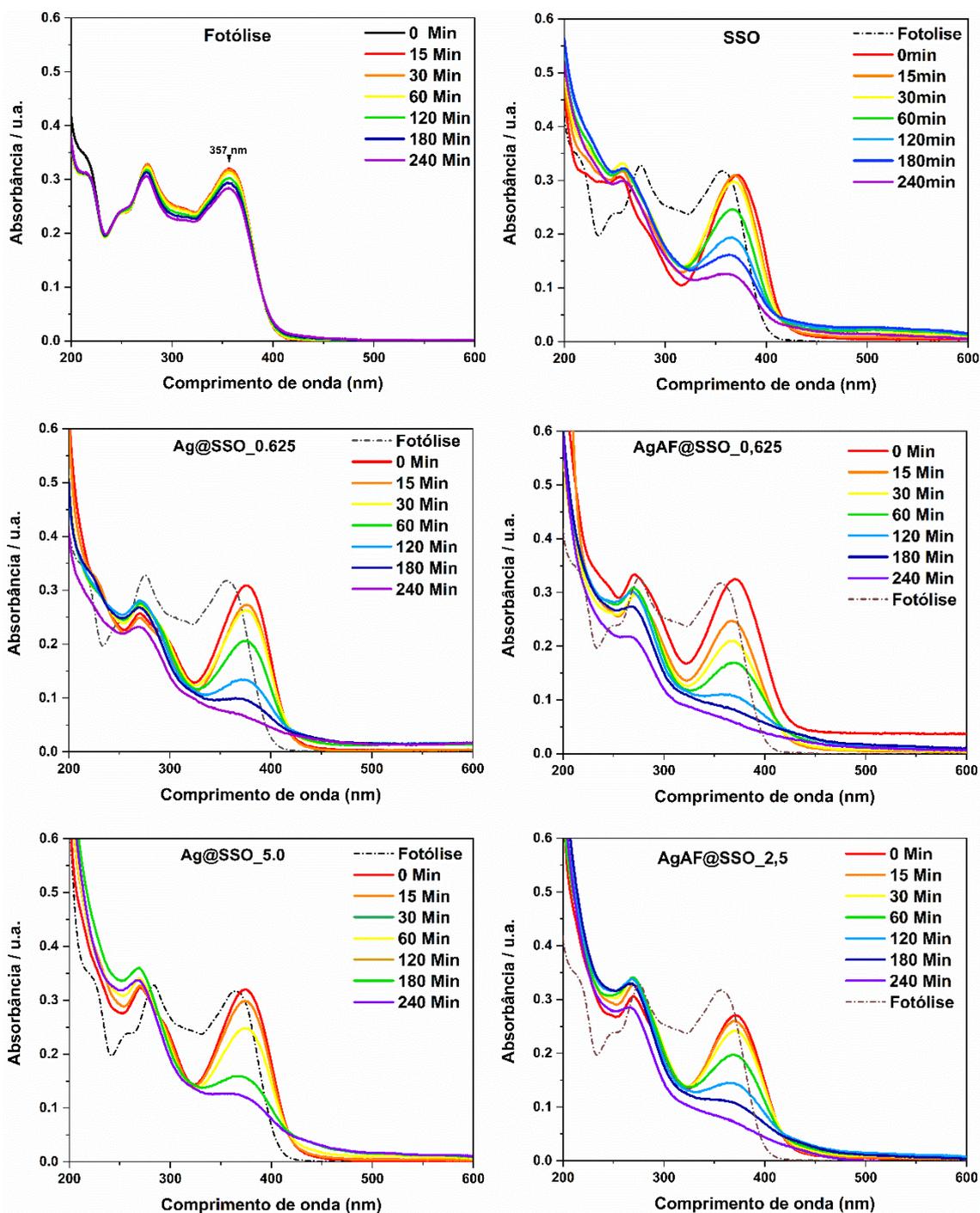
As propriedades fotocatalíticas dos materiais também foram avaliadas no processo de fotodegradação de tetraciclina sob irradiação UV-C. Inicialmente, testes de fotólise foram realizados para investigar a influência da luz na degradação da molécula de tetraciclina na ausência das amostras sintetizadas, e foi observada uma ligeira diminuição na máxima absorção da tetraciclina, em 357 nm, o que corresponde a 9,20% de degradação, utilizando apenas uma lâmpada UV-C. Dessa maneira, uma única lâmpada de 7 W foi usada nos ensaios na presença dos fotocatalisadores de SrSnO₃ (SSO), Ag_x@SSO e Ag_xAF@SSO, conforme ilustrado nas Figuras 23 e 24.

Figura 23- Porcentagem e curvas de degradação da tetraciclina do sistema SrSnO₃, Ag_x@SrSnO₃ e Ag_xAF@SrSnO₃.



Fonte: autor.

Figura 24- Espectros de absorvância, (a) Fotólise; (b) SSO; (c) Ag@SSO_0,625; (d) AgAF@SSO_0,625; (e) Ag@SSO_5,0; (f) AgAF@SSO_2,5.



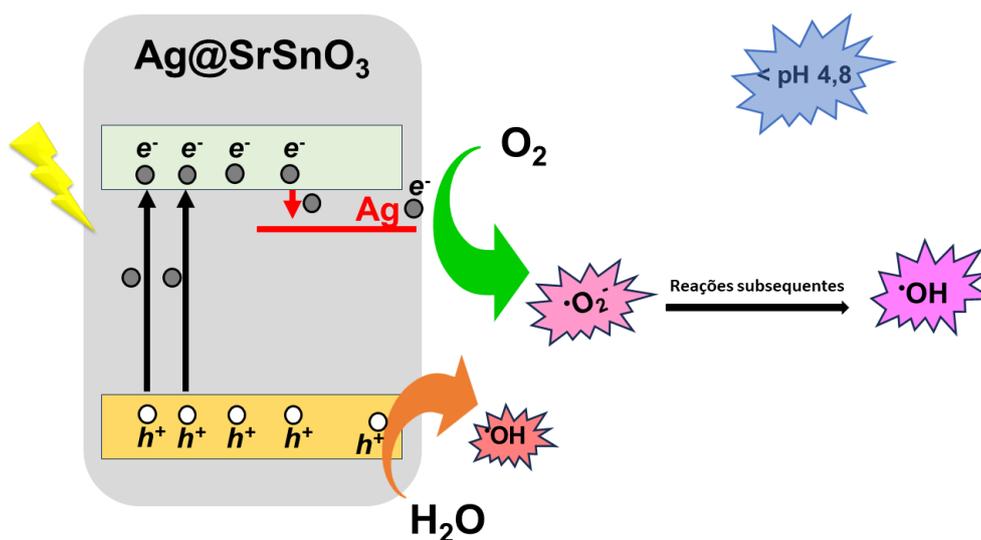
Fonte: Autor.

Quando os catalisadores foram adicionados à solução, um rápido decaimento da banda de absorção da tetraciclina é evidenciado, indicando um aumento da eficiência de degradação do fármaco, em especial quando a deposição de Ag foi efetuada na presença de ácido fórmico. Em ambos sistemas, o maior percentual de degradação foi atingido para a amostra com a menor concentração de prata, de modo que a atividade

fotocatalítica seguiu a seguinte ordem: SSO < Ag@SSO_5,0 < Ag@SSO_0,625, para os dois sistemas. Esse comportamento é distinto ao observado na sessão anterior que tratou da investigação de geração de radicais hidroxila por meio da fotohidroxilação do ácido 2-hidroxi-tereftálico (TA), em que o nanocompósito contendo uma maior concentração de prata (Ag@SSO_5,0) apresentou uma maior eficiência. Além disso, mesmo com a menor formação de radicais hidroxila, na deposição feita na presença de ácido fórmico, a adição da Ag claramente gerou um aumento na fotodegradação da tetraciclina.

Diante disso, esse comportamento sugere que a fotocatalise da tetraciclina ocorre por uma via diferente da fotohidroxilação do TA, uma vez que os meios apresentam diferentes valores de pH. O teste envolvendo a tetraciclina foi realizado em pH 4,8, o que pode levar à formação de radicais hidroxila a partir do radical $\cdot\text{O}_2^-$, conforme indicado nas equações 4 a 8. Por outro lado, a presença das nanopartículas de prata na superfície do SSO tem influência direta no processo fotocatalítico de degradação do fármaco, a partir da transferência do elétron para a prata e, posteriormente, para o O_2 adsorvido na superfície, como reportado por Junply et al (2014). Esse processo pode ser demonstrado através da Figura, abaixo:

Figura 25- Esquema representativo para fotocatalise do compósito Ag@SrSnO₃.



Fonte: Autor.

Outro aspecto interessante observado na figura 24, é que tanto para o SSO quanto para os compósitos $Ag_x@SSO$, as curvas de absorvância sofrem deslocamento da banda de máxima absorção para maiores valores de comprimento de onda, quando comparados à absorção da solução de tetraciclina em $t = 0$ no escuro. Esse mesmo comportamento do deslocamento de absorvância também foi observado por Jiao et al. (2008) que indicaram uma correlação direta com a mudança de pH da tetraciclina (TC) e sua estabilidade ao decorrer do processo de fotocatalise. As mudanças de pH observadas ocorreram de 6 para 7 levando a TC de seu estado neutro para um estado aniônico em concomitância com a transição do estado π para π^* (HOMO-1 a LUMO) do cromóforo. A verificação do pH durante a fotólise revelou que no tempo inicial o pH da solução ficou em torno de 5 sendo alterado para 8 após 4 horas de reação, confirmando o que foi observado por Jial et al. (Jiao et al., 2008).

Além disso, moléculas de TC carregadas negativamente tendem a atrair espécies reativas, como radical $\cdot OH$, devido à alta densidade elétrica no sistema de anéis, facilitando a fotólise de TC. É sabido que moléculas de TC existem em formas neutras e carregadas positivamente em pH 4, enquanto as moléculas de TC carregadas negativamente são dominantes em pH 9 (Oliveira et al., 2021). Nesse contexto, a amostra com maior desvio da banda de TC para o vermelho foi a $Ag@SSO_{0,625}$ que paralelamente teve o melhor desempenho da fotodegradação da tetraciclina.

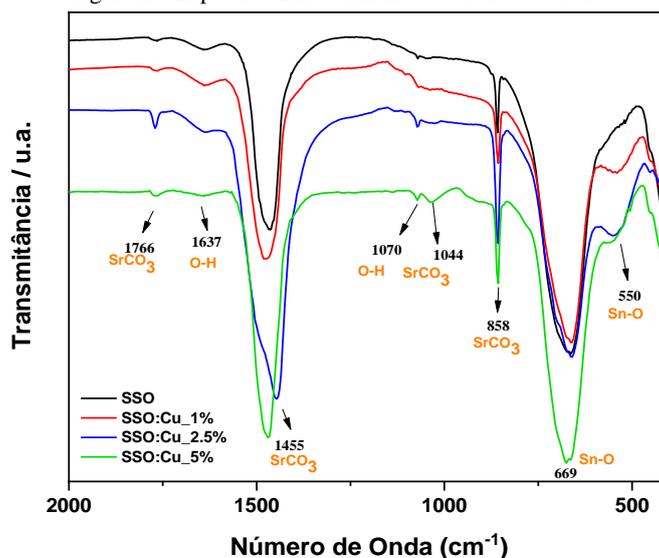
3.3 Síntese e aplicação do $SrSnO_3:Cu$

3.3.1 Caracterização estrutural do $SrSnO_3:Cu$

3.3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A partir dos espectros de infravermelho mostrados na Figura 26, é possível avaliar a ordem de curto alcance das amostras sintetizadas. Os modos vibracionais ativos no IR atribuídos às perovskitas do tipo ABO_3 ($A = Ca^{2+}$, Sr^{2+} e Ba^{2+}) são descritos como: ν_1 que está relacionado ao alongamento B-O (alongamento), ν_2 atribuído à vibração B-O-B (ângulo) e ν_3 relacionado à vibração A- BO_3 (vibração externa com átomos) (Chantelle et al., 2023; Moreira et al., 2011). O espectro da amostra de $SrSnO_3$ puro (SSO) foi analisado na sessão anterior.

Figura 26- Espectros Infravermelho do SrSnO₃ e SrSnO₃:Cu



Fonte: autor.

De acordo com Muralidharan et al. as posições das bandas e os picos de absorção nos espectros de FTIR são puramente dependentes da estrutura cristalina, composição química, tensão da rede e morfologia das partículas (Muralidharan et al., 2019). Em geral, para a amostra SSO, é possível observar que as bandas localizadas na faixa abaixo de 1000 cm⁻¹ estão associadas aos modos de deformação entre as ligações Sn-O nos octaedros SnO₆ e também aos modos de deformação Sn-O-Sn (Cortés et al., 2017; Muralidharan et al., 2019).

Para Chantelle et al., a banda intensa em torno de 669 cm⁻¹ e a banda menos intensa em forma de ombro observada em 550 cm⁻¹, especialmente nas amostras de SrSnO₃:Cu, são atribuídas a Sn-O-Sn simétrico e assimétrico vibrações de alongamento nos octaedros SnO₆, respectivamente. O aumento da banda em forma de ombro em 550 cm⁻¹ no SrSnO₃:Cu sugere que a interação entre Cu e SrSnO₃ pode induzir a formação de um sistema com maior grau de assimetria ao redor do octaedro SnO₆. Além dos modos vibracionais relacionados à fase principal da perovskita SrSnO₃, outras bandas foram observadas. A de 3390 cm⁻¹, 1637 cm⁻¹ (fraco) e 1070 cm⁻¹ (fraco) estava associada a grupos hidroxila na superfície dos materiais, enquanto as demais bandas de 1766 cm⁻¹ (fraco), 1455 cm⁻¹ (forte), 1040 cm⁻¹ (fraco) e 857 cm⁻¹ (médio) foram atribuídos aos modos de estiramento da fase carbonática. A formação de carbonato de estrôncio pode ser considerada como uma impureza sem qualquer influência no composto SrSnO₃ (Honorio et al., 2018; Muralidharan et al., 2024).

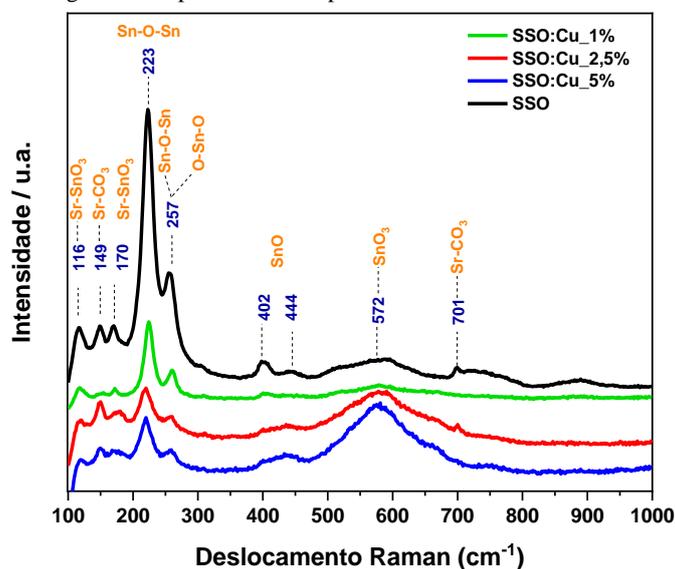
3.3.1.2 Espectroscopia Raman

Assim como a espectroscopia na região do infravermelho, a espectroscopia Raman fornece informações no que diz respeito à ordem a curto alcance do material. A literatura cita a existência de 24 modos vibracionais ativos no Raman sendo esses correspondendo a $\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$, em que alguns apresentam-se impossibilitados de identificação em razão da baixa polarizabilidade dos átomos e/ou devido à sobreposição dos mesmos (Muralidharan et al., 2024b).

De acordo com Chantelle et al. (2020) e Teixeira et al. (2019) pode-se verificar que para a perovskita do SrSnO_3 são observadas cinco regiões reconhecidas através da espectroscopia Raman que por sua vez estão associadas aos modos de rede $A\text{-BO}_3$ (190 cm^{-1}), modo de ligação O-B-O ($190\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$), modo tesoura B-O-B (225 cm^{-1}), ao modo torsional BO_3 ($300\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$), ao modo de estiramento B-O ($450\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$), maiores frequências também são relacionadas ao espalhamento de segunda ordem acima de 600 cm^{-1} .

A Figura 27, apresenta os espectros Raman das amostras do SrSnO_3 e da dopagem com cobre $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$ respectivamente.

Figura 27- Espectros Raman para o sistema SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$.

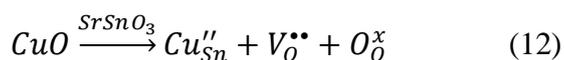


Fonte: autor.

Para este trabalho, no que diz respeito ao sistema SrSnO_3 , foram observados picos em 116 e 170 cm^{-1} associados a modos vibracionais do Sr-SnO_3 , um pico intenso em 223 cm^{-1} seguido por outro mediano em 257 cm^{-1} ambos sendo atribuídos ao modo

“tesoura” concernente ao grupo Sn-O-Sn (Teixeira et al., 2019). Os picos em 402, 444 e 572 cm^{-1} são referentes aos modos de torção do SnO_3^{2-} das ligações Sn-O₃ e ao estiramento simétrico das vibrações Sn-O. Dessa maneira, os demais picos nas regiões de: 147 e 701 cm^{-1} são atribuídos à fase secundária de SrCO_3 (Chantelle et al., 2020).

Os perfis dos espectros vibracionais para os sistemas dopados com o Cu^{2+} apresentaram um alargamento da maioria dos picos sugerindo uma possível desorganização a curto alcance se comparado ao estanho de estrôncio (SrSnO_3) puro. Ainda nesse contexto é possível notar o deslocamento do pico em 223 cm^{-1} para menores valores de deslocamento Raman indicando uma possível substituição parcial do estanho pelo cobre promovendo assim uma considerável distorção dos octaedros SnO_6 a partir da quebra de simetria gerando uma quantidade maior de defeitos. Observa-se ainda o aparecimento de bandas largas em torno de 444 cm^{-1} , que podem ser associadas à formação de defeitos como vacâncias de oxigênio, conforme demonstrado na equação 12, elaborada com base na notação de Kroger-Vink.



Outros trabalhos revelam esse mesmo perfil de picos após o processo de dopagem estando associado à deformação induzida pelo dopante na rede hospedeira (Alves, Souza, et al., 2009; Muralidharan et al., 2024b).

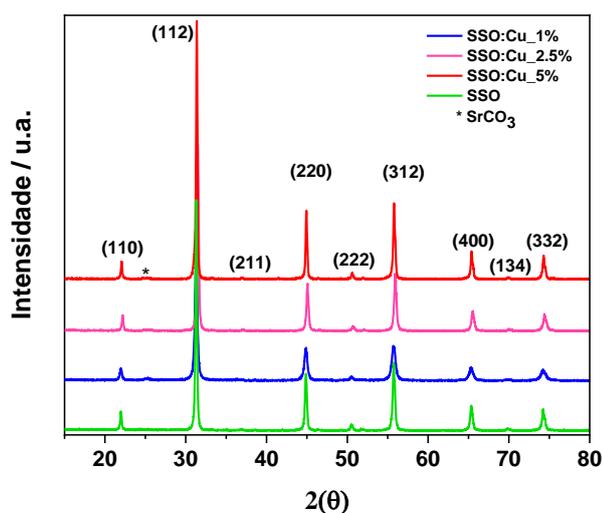
Com relação aos carbonatos, embora presentes também após a dopagem, é possível notar a diminuição dos picos referentes a eles para as concentrações em mol do cobre de 1 e 5%. Uma exceção é observada para a amostra de 2,5% que tem um aumento na intensidade dos picos do SrCO_3 .

3.3.1.3 Difratomia de Raios-X

Na Figura 28, são apresentados os resultados de DRX para a amostra de SrSnO_3 bem como o sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$, com a respectiva indexação dos picos, de acordo com a carta ICDD 77-1798 para o SrSnO_3 ortorrômbico. É possível notar a presença de carbonato de estrôncio ainda que em picos de pouca intensidade em torno de $2\theta = 25$ e 52° (ICDD 05-0418) corroborando com a análise de infravermelho e com os trabalhos de Melo et al. (2011), Teixeira et al. (2019), e Lucena et al. (2022).

Para o sistema dopado com Cu^{2+} , os padrões de difração expressam claramente os picos referentes à estrutura da perovskita SrSnO_3 após o processo de dopagem, não havendo picos que pudessem ser condizentes com o dopante indicando assim uma possível incorporação do cobre na estrutura cristalina do SrSnO_3 (Melo et al., 2011). Ainda nesse sentido, é possível observar também que o aumento da quantidade de cobre não influenciou significativamente na cristalinidade das amostras demonstrando assim uma ordenação a longo alcance após o processo de dopagem.

Figura 28- Padrões de DRX para o SrSnO_3 e o sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$.



Fonte: autor.

Algumas amostras dopadas com cobre, assim como no sistema SrSnO_3 , apresentam picos de carbonato de estrôncio com baixa intensidade corroborando com Melo et al. (2011).

Dessa maneira, para ambos os sistemas, é possível observar que os pós sintetizados possibilitaram a obtenção de material com elevada cristalinidade sendo justificada também pela alta temperatura de calcinação a 900°C , uma vez que o fornecimento de mais energia na etapa de queima do material gera uma maior mobilidade das espécies envolvidas favorecidas pelo rearranjo dos átomos.

3.3.1.4 Avaliação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária

Baseando-se na ficha cristalográfica JCPDS 77-1798 para a estrutura da perovskita do SrSnO_3 ortorrômbico pertencente ao grupo Pbnm, foram calculados os parâmetros de rede (a, b, c) e o volume da célula unitária (V) para as amostras de SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$ calcinadas a 900°C .

Os parâmetros teóricos e experimentais para a célula unitária ortorrômbica do sistema SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{1-x}\text{O}_3:\text{Cu}_x$ ($x = 1; 2,5$ e 5) em função do cobre incorporado na rede estão listados na Tabela XI.

Tabela XII- Parâmetros experimentais e teóricos do sistema SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$

Sistemas	Parâmetros de rede			Volume	FWHM	Tamanho de Cristalito
	(Å)			(Å) ³	(200)	(nm)
	a	b	c	V		TC
SrSnO₃ (padrão)*	5.7070	5.7070	8.0640	263	-	-
SrSnO₃ Experimental	5.65	5.78	8.01	261	0.2523	36.7
SSO:Cu_1%	5.66	5.78	7.99	262	0.3895	22.1
SSO:Cu_2.5%	5.65	5.77	8.01	261	0.2762	32.8
SSO:Cu_5%	5.65	5.76	8.00	260	0.2218	43.4

* Dados da ficha JCPDS 77-1798

Para o sistema SrSnO_3 puro, foi observado que os valores dos parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’ e o volume da célula unitária são menores que os valores do padrão, o que pode ser devido a uma menor desordem a longo alcance na estrutura do material.

Nas amostras dopadas, observou-se que a adição do Cu^{2+} promoveu pequenas variações nos parâmetros de rede comparado ao material puro. Ainda nesse contexto, é preciso levar em conta o fator do tamanho do raio iônico tanto do íon dopante ($\text{Cu}^{2+} = 0,73$ Å) quanto do íon a ser substituído ($\text{Sn}^{4+} = 0,71$ Å) que são próximos não gerando assim variações significativas nos parâmetros de rede. A pequena redução dos parâmetros de rede pode ser relacionada à formação das vacâncias de oxigênio, conforme reportado na Eq (12), que surgem como compensação à diferença de estado de oxidação do Sn^{4+} e do Cu^{2+} , conforme sugerido pelos resultados de espectroscopia Raman. Os resultados observados estão em consonância com o trabalho de Honório et al. (2018) que empregou o Cu^{2+} na dopagem do SrSnO_3 , assim como Lucena et al. (n.d.) e Melo et al. (2011).

A partir do cálculo da largura a meia altura (FWHM), tabela x, do pico de DRX do plano (200) é possível avaliar a ordem a longo alcance dos sistemas puro e dopados das perovskitas obtidas e também o tamanho de cristalitos.

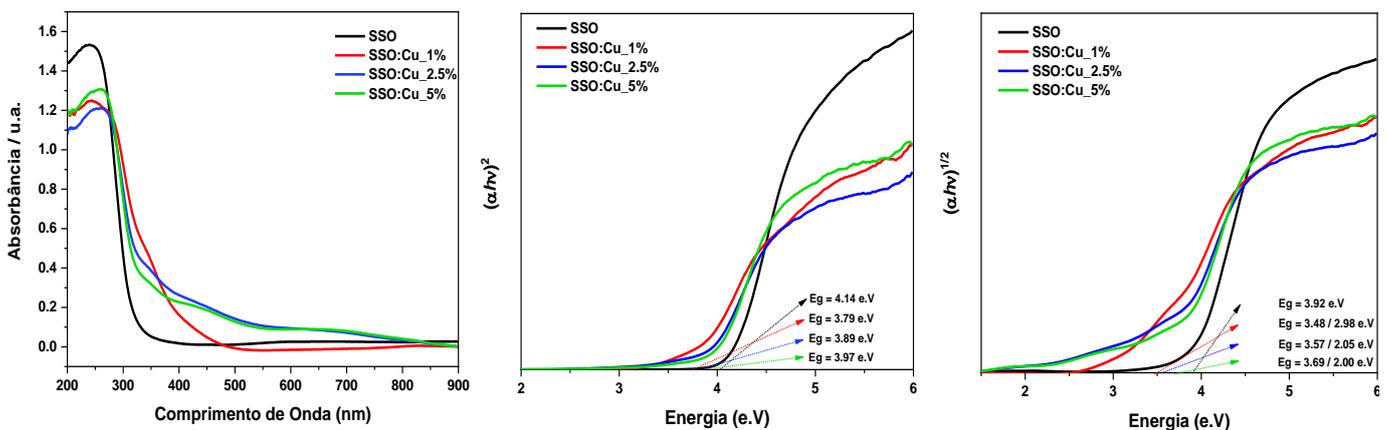
O sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$ exibe uma tendência de aumento inicial de FWHM para as amostras ($\text{SrSnO}_3:\text{Cu}_1\%$ e $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}_2,5\%$) quando comparado ao SrSnO_3 puro e um decréscimo proporcional à elevação da porcentagem do dopante mantendo-se fixa a temperatura de calcinação. Nesse contexto é possível inferir que pode estar havendo uma melhor organização do material a longo alcance favorecida também pela temperatura, 900°C , comparando com Honório (2018), e Lucena et al. (n.d.), que fizeram a calcinação a 800°C . Isso ocorre porque maiores temperaturas de síntese podem propiciar uma maior mobilidade às espécies químicas dentro da rede cristalina.

O tamanho de cristalitos seguiu a mesma tendência de redução inicial, seguida de aumento em função de maiores quantidades de Cu^{2+} . Para Melo et al. (Melo et al., 2011), esse comportamento pode estar ligado ao processo de difusão de massa em função da formação de vacâncias, bem como à temperatura de calcinação.

3.3.1.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

A técnica de espectrometria na região do UV-visível possibilita adquirir informações sobre possíveis transições eletrônicas envolvendo átomos e defeitos iônicos presentes na rede além do cálculo de *band gap*, que por sua vez, é a energia relacionada às transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução (HONORIO, 2018). A Figura 29 mostra as curvas de absorbância na região do UV-Visível para os sistemas SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$.

Figura 29- (a) Espectros de absorbância para $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$; (b) Band gap direto e (c) Band gap indireto.



Fonte: autor.

O sistema dopado e o SrSnO_3 puro apresentam espectros UV-Vis semelhantes com alta intensidade na região de menor comprimento de onda por volta de 200 e 400

nm devido a transições LMCT $O^{2-} \rightarrow Sn^{4+}$, e bandas de absorção de baixa intensidade entre 300 e 900 nm, atribuídas a transições d-d de espécies de Cu (Lucena et al., 2022). Para $SrSnO_3$ não dopado, a absorção é quase zero nesta região, como esperado. Sendo assim, acima de 400 nm a maioria dos materiais demonstram intensidades baixas de absorção, características de materiais de coloração clara a levemente clara como observado no caso das dopagens (MELO, 2011).

Quando cobre é adicionado à rede $SrSnO_3$ (Fig. 29), observa-se um aumento gradual da absorbância com a formação de bandas de absorção em torno de 340 e 440 nm devido às transições eletrônicas $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$ do Cu^+ . À medida que mais Cu é adicionado à rede, essas bandas se tornam mais intensas e mais uma banda é observada em torno de 500 nm, também atribuída a uma transição proibida de Cu^+ . Bandas de absorção também foram observadas em torno de 650 e 780 nm, que foram atribuídas às transições eletrônicas do Cu^{2+} em simetria octaédrica distorcida tetragonalmente (Lucena et al., 2022).

A literatura reporta que o $SrSnO_3$ é considerado um semicondutor do tipo-n, apresentando assim um band gap indireto de aproximadamente 4.0 eV (Ong et al., 2015; Saran Kumar Chaganti et al., 2021). Por outro lado, trabalhos recentes publicados sugerem transições diretas. Por exemplo, empregando cálculos teóricos de DFT, Chantelle et al. (2020) determinaram a estrutura da banda para $SrSnO_3$ que apresentava uma transição direta permitida ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) de 4,03 eV. Por outro lado, Gao et al. determinaram uma transição indireta de 2,75 eV para $SrSnO_3$ utilizando cálculos DFT (Gao et al., 2018). Com base nessas evidências, as transições diretas e indiretas foram consideradas para estimar os valores de band gap dos materiais sintetizados neste trabalho. Os valores de band gap estimados para os materiais sintetizados neste os trabalhos são apresentados considerando transições direta (b) e indireta (c) Os valores de E_g foram determinados considerando o método de Tauc (Wood & Tauc, 1972).

Considerando o band gap direto, o valor experimental calculado para o $SrSnO_3$ puro foi de 4.14 eV com uma variação entre 3.79 e 3.97 eV após a dopagem com Cu. Conforme reportado anteriormente, os resultados de energia de band gap para o $SrSnO_3$ estão em consonância com dados da literatura. Para o sistema dopado algumas publicações afirmam que, geralmente perovskitas do tipo ABO_3 exibem uma tendência de redução nos valores de band gap em consequência do processo de dopagem pela

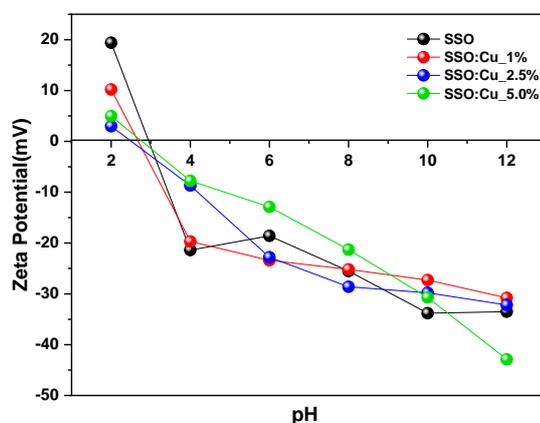
substituição ocorrida nos sítios A e/ou B que podem influenciar diretamente na estrutura de bandas, uma vez que alteram a simetria do óxido e ocasionam a formação de defeitos (Zheng et al., 2016).

Dessa maneira, os valores experimentais de band gap indireto para o sistema dopado com Cu^{2+} nas porcentagens em mol de 1, 2,5 e 5% variaram entre 3.48 e 3.39 eV. Com relação à transição indireta é possível notar que nas amostras dopadas com cobre além das absorções esperadas, surgem absorções com valores menores de band gap entre (2.98 e 2,00 eV) à medida que a porcentagem do dopante aumentou. Tal resultado pode ser atribuído a níveis de energia intermediários criados pela introdução do cobre na rede da perovskita, além de provável criação de defeitos eletrônicos e vacâncias aniônicas, ocasionando distorções nos octaedros que constituem a perovskita, conforme indicado na Equação (12) (Lucena et al., 2022).

3.3.1.6 Potencial Zeta

De acordo com a literatura, o potencial de carga zero (PCZ) é uma medida que objetiva determinar o perfil eletrostático superficial de um material (Hannachi et al., 2023). Sendo assim, de acordo com a figura 30, é possível observar que os valores de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o SSO, SSO:Cu_1%, SSO:Cu_2.5% e SSO:Cu_5% foram de: 3,0, 2,7, 2,5 e 2,7 respectivamente. Já para valores de pH acima do pH_{PCZ} , os sólidos exibiram carga superficial negativa. Tais resultados corroboram os trabalhos de Chantelle et al (2023).

Figura 30- Potencial Zeta para o SrSnO_3 e para o sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$.



Fonte: autor

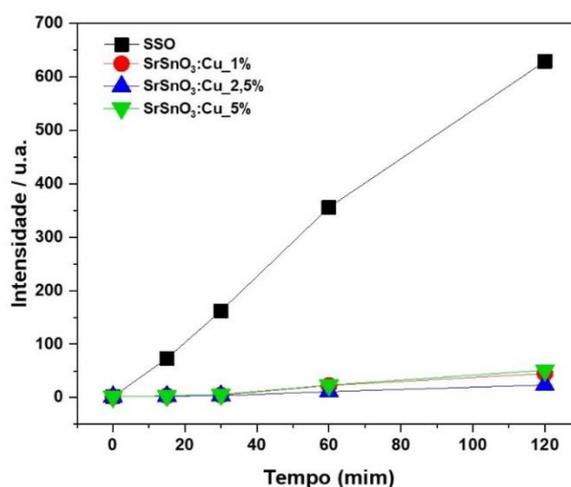
3.3.2 Aplicações do sistema SrSnO₃:Cu

O sistema dopado com Cu foi testado em diversas aplicações. Foi avaliada a aplicação desses materiais na reação de transesterificação do óleo de soja, porém, após teste de viscosidade cinemática foi constatado que a conversão atingiu apenas 11% na geração de ésteres metílicos. Posteriormente esse sistema foi aplicado na esterificação de ácido oleico alcançando 53% de conversão. A atividade antimicrobiana foi ineficaz quando testadas em meios de culturas de cepas bacterianas. No entanto, testes iniciais para o estanho de estrôncio dopado com cobre têm revelado um grande potencial desses sólidos atuando como supercapacitores demandando mais testes para esclarecer e comprovar essa atividade. Resultados mais detalhados acerca de testes fotocatalíticos são apresentados a seguir.

3.3.2.1 Testes fotocatalíticos do sistema SrSnO₃:Cu

Para os sólidos dopados com Cu, com relação os testes fotocatalíticos, após o processo de dopagem, foram observados para a reação de fotohidroxilação do ácido tereftálico, Figura 31, através do gráfico de intensidade versus tempo, uma baixa geração de radicais hidroxila.

Figura 31- Intensidade de geração de radicais hidroxila para o sistema SrSnO₃:Cu.



Fonte: Autor.

Esse resultado revela que possivelmente esteja ocorrendo uma alta taxa de recombinação dos pares transportadores de carga (e^- / h^+) impedindo a disponibilidade da geração de espécies reativas de oxigênio entre elas o radical hidroxila que foi a

espécie alvo de sondagem por meio da formação do composto ácido 2-hidroxitereftálico.

3.3.2.2 Testes antimicrobianos do sistema SrSnO₃:Cu

Duas cepas bacterianas foram escolhidas para os ensaios antibacterianos *S. aureus* e *E. coli* através do método difusimétrico. Resumidamente, inoculados de 0,5 McFarland foram transferidos para placas de Petri contendo meio de ágar Mueller-Hinton (MHA) e então deixados para infiltrar o meio por 1 h a 37 °C. Discos de filtro Wattmann esterilizados (Ø 6 mm) foram colocados nas placas e inoculados com 20 µL de SrSnO₃:Cu 10 mM (esterilizadas por 15 min a 121 °C previamente). As placas foram incubadas por 24 h a 37 °C e o diâmetro de inibição foi medido posteriormente.

Método de micro diluição quatro dos materiais mais ativos, conforme mostrado pelo método difusimétrico, foram testados em caldo líquido (MH) com e sem ativação UV. As cepas bacterianas com turbidez de 0,5 McFarland foram inoculadas com meios contendo materiais de SrSnO₃:Cu em concentrações de SrSnO₃:Cu_1%, SrSnO₃:Cu_2,5% e SrSnO₃:Cu_5%. As placas de 96 poços foram então colocadas sob luz UV por 10 min, após 24 h de incubação a 37 °C. As absorbâncias foram lidas a 600 nm usando o leitor de placas BioTek Epoch.

Após os testes, os resultados demonstraram que o sistema SrSnO₃:Cu não foi eficaz no combate as cepas bacterianas citadas anteriormente, o que pode estar atrelado ao fato de uma baixa geração de espécies reativas de oxigênio e até mesmo a não liberação de íons de cobre no meio reacional.

CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES

A perovskita SrSnO_3 foi sintetizada com sucesso usando o método Pechini modificado. A investigação EPR revelou a presença, à temperatura ambiente, de pelo menos quatro defeitos paramagnéticos distintos, isto é, vacâncias de oxigênio, um potencial buraco aprisionado e, mais importante, centros Sn^{3+} reduzidos, em dois ambientes cristalográficos diferentes. Este último pode ser ainda fotografado mediante irradiação de luz visível, em aparente contraste com $E_g = 4,1$ eV; o que sugeriria a necessidade de luz UV para excitar elétrons ($\text{BV} \rightarrow \text{BC}$), permitindo o aprisionamento de elétrons da BC na forma de Sn^{3+} . Este contraste pode ser explicado pela presença de um band gap óptico extrínseco de 2,7 eV devido à presença de estados doadores Sn^{2+} diamagnéticos intra-band gap.

Por outro lado, compósitos de $\text{Ag}_x@\text{SSO}$ foram sintetizados por fotodeposição com e sem funcionalização de superfície com ácido fórmico. Os sólidos apresentaram cores variadas, sugerindo a presença de Ag na superfície dos materiais favorecendo a absorção de luz em regiões do visível evidenciadas pelas bandas de ressonância plasmônica de superfície. A presença de Ag nos compósitos teve um papel fundamental nos processos fotocatalíticos na fotodegradação da tetraciclina e na fotohidroxilação do ácido tereftálico, possivelmente devido à captura de elétrons provenientes da banda de condução de SrSnO_3 aumentando a separação de cargas e conseqüentemente formação das espécies reativas de oxigênio.

Para o sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}$, o processo de dopagem com cátions Cu^{2+} não mostrou picos de difração relativos à presença de fases indesejadas de compostos de cobre, indicando fortemente que o processo de dopagem do SrSnO_3 com Cu^{2+} tenha sido favorecido. Este sistema apresentou um baixo desempenho fotocatalítico de geração de radicais hidroxila, possivelmente devido a altas taxas de recombinação dos pares e^-/h^+ fotografados no processo. Dessa forma, esses materiais não foram testados na fotodegradação de tetraciclina. Estudos antimicrobianos revelaram uma baixa atividade para esses compostos, possivelmente devido à baixa capacidade de geração de radicais hidroxilas e também pela não liberação de cátions Cu^{2+} no meio de cultura. Da mesma forma testes catalíticos para produção de biodiesel indicaram uma baixa eficiência de 11% de conversão de óleo de soja em ésteres etílicos nesse processo. No entanto, estudos preliminares demonstraram potenciais propriedades elétricas para aplicações destes materiais como supercapacitores.

CAPÍTULO 5: PERSPECTIVAS DE TRABALHOS

- Realizar uma profunda investigação estrutural e eletrônica do sistema fotodepositado com prata por meio de técnicas como XPS e EPR afim de avaliar e confirmar de forma mais elucidativa a presença da prata na superfície do SrSnO_3 ou uma possível entrada da prata na rede da perovskita bem como a presença de defeitos nessas estruturas;
- Avaliar por meio de Microscopia eletrônica de transmissão a morfologia de superfície dos sistemas contendo Ag;
- Aplicar os sistemas $\text{Ag}_x\text{@SSO}$ e $\text{Ag}_x\text{AF@SSO}$ em testes fotocatalíticos na presença dos marcadores de espécies reativas de oxigênio (ROS) para traçar de forma clara mecanismos que detalhem o comportamento dessas espécies fotogeradas frente a reação de fotohidroxilação de ácido tereftálico;
- Promover testes para confirmar a atividade do sistema dopado com Cu como supercapacitores;
- Publicação de artigos em revistas de alto impacto acerca dos sistemas citados anteriormente.

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS

- Abbas, N., Shad, M. R., Hussain, M., Mehdi, S. M. Z., & Sajjad, U. (2019). Fabrication and characterization of silver thin films using physical vapor deposition, and the investigation of annealing effects on their structures. *Materials Research Express*, 6(11), 116437. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4c4f>
- Alammar, T., Hamm, I., Grasmik, V., Wark, M., & Mudring, A.-V. (2017). Microwave-Assisted Synthesis of Perovskite SrSnO₃ Nanocrystals in Ionic Liquids for Photocatalytic Applications. *Inorganic Chemistry*, 56(12), 6920–6932. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00279>
- Alammar, T., Slowing, I. I., Anderegg, J., & Mudring, A. V. (2017). Ionic-Liquid-Assisted Microwave Synthesis of Solid Solutions of Sr_{1-x}BaxSnO₃ Perovskite for Photocatalytic Applications. *ChemSusChem*, 10(17), 3387–3401. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700615>
- Aleksandrov, A. I., Bubnov, N. N., & Prokof'ev, A. I. (1995). Stabilization of elements in unusual oxidation states and temperature-reversible dynamics of electron pairs in oxide glasses. EPR-investigation. *Applied Magnetic Resonance*, 9(2), 251–266. <https://doi.org/10.1007/BF03162045>
- Alhashmi, A., Kanoun, M. B., & Goumri-Said, S. (2023). Machine Learning for Halide Perovskite Materials ABX₃ (B = Pb, X = I, Br, Cl) Assessment of Structural Properties and Band Gap Engineering for Solar Energy. *Materials*, 16(7). <https://doi.org/10.3390/ma16072657>
- Alves De Sousa Filho, I., Freire, D. O., & Weber, I. T. (2021). Organic load removal and microbial disinfection of raw domestic sewage using SrSnO₃/g-C₃N₄ with sunlight. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 45009–450018. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13526-0/Published>
- Alves, M. C. F., Nascimento, M. R., Lima, S. J. G., Pizani, P. S., Espinosa, J. W. M., Longo, E., Soledade, L. E. B., Souza, A. G., & Santos, I. M. G. (2009). Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite SrSnO₃. *Materials Letters*, 63(1), 118–120. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2008.09.023>
- Alves, M. C. F., Souza, S. C., Lima, H. H. S., Nascimento, M. R., Silva, M. R. S., Espinosa, J. W. M., Lima, S. J. G., Longo, E., Pizani, P. S., Soledade, L. E. B., Souza, A. G., & Santos, I. M. G. (2009). Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1–2), 507–512. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2008.09.034>
- Balta, Z., & Simsek, E. B. (2021). Uncovering the systematical charge separation effect of boron nitride quantum dots on photocatalytic performance of BiFeO₃ perovskite towards degradation of tetracycline antibiotic. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106567. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106567>
- Baoum, A. A., & Ismail, A. A. (2023). Enhanced photocatalytic efficiency of highly effective and stable perovskite BaSnO₃ with monoclinic Li₂MnO₃ nanoparticles: Atrazine a case study of herbicide. *Ceramics International*, 49(14), 23227–23237. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.04.152>

- Bellal, B., Hadjarab, B., Bouguelia, A., & Trari, M. (2009). Visible light photocatalytic reduction of water using SrSnO₃ sensitized by CuFeO₂. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 45(3), 172–179. <https://doi.org/10.1007/s11237-009-9080-y>
- Belous, A. G., Ishchenko, A. A., V'yunov, O. I., & Torchyniuk, P. V. (2021). Preparation and Properties of Films of Organic-Inorganic Perovskites MAPbX₃ (MA = CH₃NH₃; X = Cl, Br, I) for Solar Cells: A Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 56(6), 359–386. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09666-6>
- Bikyashev, E. A., Kubrin, S. P., Popov, A. V., Nazarenko, A. V., Ter-Oganessian, N. V., & Raevski, I. P. (2023). Evolution of the structure of MSnO₃ (M = Ba, Sr) perovskites during hydrothermal synthesis and their photocatalytic activity. *Dalton Transactions*, 52(47), 17881–17893. <https://doi.org/10.1039/D3DT02575F>
- Bin Adnan, M. A., Arifin, K., Minggu, L. J., & Kassim, M. B. (2018). Titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(52), 23209–23220. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.10.173>
- Borhan, A. I., Herea, D. D., Husanu, M. A., Georgeta Popescu, D., Nicoleta Borca, C., Huthwelker, T., Bulai, G., Radu, I., Constantin Dirtu, A., Dirtu, D., Mita, C., Stoian, G., Ababei, G., Lupu, N., Pui, A., & Ghercă, D. (2023). Straightforward FeOOH nanografting of Al-based SrTiO₃ perovskite material as core–shell nanoflower-like heteronanostructure with enhanced solar light-driven photodegradation capability. *Applied Surface Science*, 614. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156247>
- Borse, P. H., Joshi, U. A., Ji, S. M., Jang, J. S., Lee, J. S., Jeong, E. D., & Kim, H. G. (2007). Band gap tuning of lead-substituted BaSnO₃ for visible light photocatalysis. *Applied Physics Letters*, 90(3), 034103. <https://doi.org/10.1063/1.2430932>
- Boudjellal, L., Belhadi, A., Brahimi, R., Boumaza, S., & Trari, M. (2018). Physical and photoelectrochemical properties of the ilmenite NiTiO₃ prepared by wet chemical method and its application for O₂ evolution under visible light. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 75, 247–252. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2017.10.043>
- Brant, A. T., Halliburton, L. E., Giles, N. C., Basun, S. A., Grabar, A. A., & Evans, D. R. (2013). Intrinsic small polarons (Sn³⁺ ions) in photorefractive Sn₂P₂S₆ crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(20), 205501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/20/205501>
- Butler, M. A., & Ginley, D. S. (1978). Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(2), 228–232. <https://doi.org/10.1149/1.2131419>

- Castner Jr., T., Newell, G. S., Holton, W. C., & Slichter, C. P. (1960). Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass. *The Journal of Chemical Physics*, 32(3), 668–673. <https://doi.org/10.1063/1.1730779>
- Caswell, T., Dlamini, M. W., Miedziak, P. J., Pattison, S., Davies, P. R., Taylor, S. H., & Hutchings, G. J. (2020). Enhancement in the rate of nitrate degradation on Au- and Ag-decorated TiO₂ photocatalysts. *Catalysis Science & Technology*, 10(7), 2082–2091. <https://doi.org/10.1039/C9CY02473E>
- Chantelle, L., Kennedy, B. J., de Oliveira, C. P., Gouttefangeas, F., Siu-Li, M., Landers, R., Ciorita, A., Rostas, A. M., dos Santos, I. M. G., & Menezes de Oliveira, A. L. (2023). Europium induced point defects in SrSnO₃-based perovskites employed as antibacterial agents. *Journal of Alloys and Compounds*, 956, 170353. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.170353>
- Chantelle, L., Menezes de Oliveira, L., Kennedy, B. J., Maul, J., S da Silva, rcia R., Duarte, T. M., Albuquerque, A. R., Sambrano, J. R., Landers, R., Siu-Li, ximo, Longo, E., & G dos Santos, da M. (2020). *Probing the Site-Selective Doping in SrSnO₃ :Eu Oxides and Its Impact on the Crystal and Electronic Structures Using Synchrotron Radiation and DFT Simulations*. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00664>
- Chen, D., & Ye, J. (2007). SrSnO₃ Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. *Chemistry of Materials*, 19(18), 4585–4591. <https://doi.org/10.1021/cm071321d>
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., & Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, 284, 582–598. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.09.001>
- Cortés, E., Cortés-Adasme, C., Vega, M., Martin, I. R., & Llanos, J. (2017). *Synthesis and characterization of SrSnO₃ doped with Er³⁺ for up-conversion luminescence temperature sensors*. <https://doi.org/10.1039/c7ra08603b>
- Cortés-Adasme, E., Castillo, R., Conejeros, S., Vega, M., & Llanos, J. (2019). Behavior of Eu ions in SrSnO₃: Optical properties, XPS experiments and DFT calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 162–168. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.08.239>
- Costa, J. M., Lima, L. C., Li, M. S., Santos, I. M. G., Silva, M. R. S., & Maia, A. S. (2019). Structural and photocatalytic properties of Mg₂SnO₄ spinel obtained by modified Pechini method. *Materials Letters*, 236, 320–323. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2018.10.129>
- Dai, Y., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Zhang, K., Xu, J., Zheng, W., Hu, Z., Yang, Y., Gao, Y., & Liu, Z. (2020). A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater. In *Separation Science and Technology (Philadelphia)* (Vol. 55, Issue 5, pp. 1005–1021). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577445>

- De Sousa Filho, I. A., Arana, L. R., Doungmo, G., Grisólia, C. K., Terrashke, H., & Weber, I. T. (2020). SrSnO₃/g-C₃N₄ and sunlight: Photocatalytic activity and toxicity of degradation byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103633. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103633>
- de Sousa Filho, I. A., & Weber, I. T. (2021). SrSnO₃/g-C₃N₄ dry phase sunlight photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 412, 113255. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2021.113255>
- Deka, T., & G Nair, R. (2024). Recent advancements in surface plasmon resonance and Schottky junction assisted photocatalytic water splitting of noble metal decorated Titania: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 59, 322–342. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.02.002>
- Demircivi, P., & Simsek, E. B. (2019). Visible-light-enhanced photoactivity of perovskite-type W-doped BaTiO₃ photocatalyst for photodegradation of tetracycline. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 795–802. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.09.354>
- De-Nasri, S. J., Nagarajan, S., Robertson, P. K. J., & Ranade, V. V. (2021). Quantification of hydroxyl radicals in photocatalysis and acoustic cavitation: Utility of coumarin as a chemical probe. *Chemical Engineering Journal*, 420, 127560. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127560>
- Du, W., Nguyen, A. C., John, R. A., Yang, J. J., Kulkarni, M. R., López-Mena, E. R., Nirmal, A., & Mathews, N. (2020). Bilayer BaSnO₃ thin film transistors on silicon substrates. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(15), 5231–5238. <https://doi.org/10.1039/C9TC04815D>
- Egemberdiev, Zh., Realo, K., Zazubovich, S., Haldre, Ü., Lehto, T., Reifman, S., & Seeman, V. (1979). Polarized luminescence and EPR study of Sn³⁺ centres in KCl:SnCl₂ crystals. *Physica Status Solidi (b)*, 96(2), 867–875. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssb.2220960243>
- Faisal, M., Ahmed, J., Algethami, J. S., Alkorbi, A. S., & Harraz, F. A. (2024). Pt Nanoparticles Embedded Polypyrrole-Carbon Black/SrSnO₃ Photocatalyst with Stable and Superior Photodegradation Performance. *ChemistrySelect*, 9(18), e202304228. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/slct.202304228>
- Faisal, M., Harraz, F. A., Ismail, A. A., Alsaiari, M. A., Al-Sayari, S. A., & Al-Assiri, M. S. (2019). Novel synthesis of Polyaniline/SrSnO₃ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, 45(16), 20484–20492. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.07.027>
- Faisal, M., Rashed, M. A., Ahmed, J., Alsaiari, M., Jalalah, M., Alsareii, S. A., & Harraz, F. A. (2022). Ag nanoparticle-decorated chitosan/SrSnO₃ nanocomposite for ultrafast elimination of antibiotic linezolid and methylene blue. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(35), 52900–52914. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17735-5>

- Fotiou, T., Triantis, T. M., Kaloudis, T., O'Shea, K. E., Dionysiou, D. D., & Hiskia, A. (2016). Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C–TiO₂. *Water Research*, *90*, 52–61. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.12.006>
- Gao, Q., Chen, H., Li, K., & Liu, Q. (2018). Band Gap Engineering and Room-Temperature Ferromagnetism by Oxygen Vacancies in SrSnO₃ Epitaxial Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *10*(32), 27503–27509. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08508>
- Garba, Z. N., Zhou, W., Zhang, M., & Yuan, Z. (2020). A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. *Chemosphere*, *244*, 125474. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125474>
- Gawande, M. B., Goswami, A., Felpin, F.-X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., Zou, X., Zboril, R., & Varma, R. S. (2016). Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical Reviews*, *116*(6), 3722–3811. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. E. A. T. M., & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, *3*(1), 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Ghubish, Z., Kamal, R., Mahmoud, H. R., Saif, M., Hafez, H., & El-Kemary, M. (2021). Novel fluorescent nano-sensor based on amino-functionalization of Eu³⁺:SrSnO₃ for copper ion detection in food and real drink water samples. *RSC Advances*, *11*(30), 18552–18564. <https://doi.org/10.1039/D1RA01190A>
- Ghubish, Z., Kamal, R., Mahmoud, H. R., Saif, M., Hafez, H., & El-Kemary, M. (2022). Photocatalytic activation of Ag-doped SrSnO₃ nanorods under visible light for reduction of p-nitrophenol and methylene blue mineralization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09152-2>
- Gómez-Solís, C., Oliva, J., Diaz-Torres, L. A., Bernal-Alvarado, J., Reyes-Zamudio, V., Abidov, A., & Torres-Martinez, L. M. (2019). 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*, *371*, 365–373. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.039>
- González, R. L., de la Fuente, O., García, R. L., del Carmen Uribe López, M., Owen, P. Q., López, M. C. H., & Lemus, M. A. A. (2023). Effect of phenol concentration on the photocatalytic performance of ZnO nanoparticles. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *98*(8), 1826–1836. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.7334>

- Grabowska, E. (2016). Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *186*, 97–126. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.12.035>
- Gulen, B., Demircivi, P., & Simsek, E. B. (2021). UV-A light irradiated photocatalytic performance of hydrothermally obtained W doped BaZrO₃ catalyst against the degradation of levofloxacin and tetracycline antibiotic. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *404*, 112869. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112869>
- Haghighat Bayan, M. A., Dias, Y. J., Rinoldi, C., Nakielski, P., Rybak, D., Truong, Y. B., Yarin, A. L., & Pierini, F. (2023). Near-infrared light activated core-shell electrospun nanofibers decorated with photoactive plasmonic nanoparticles for on-demand smart drug delivery applications. *Journal of Polymer Science*, *61*(7), 521–533. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.20220747>
- Hannachi, E., Slimani, Y., Nawaz, M., Sivakumar, R., Trabelsi, Z., Vignesh, R., Akhtar, S., Almessiere, M. A., Baykal, A., & Yasin, G. (2023). Preparation of cerium and yttrium doped ZnO nanoparticles and tracking their structural, optical, and photocatalytic performances. *Journal of Rare Earths*, *41*(5), 682–688. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.03.020>
- Hausmann, A., & Schreiber, P. (1971). A paramagnetic defect in ZnO: Sn with (5s)¹ configuration. *Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei*, *245*(2), 184–190. <https://doi.org/10.1007/BF01402338>
- He, W., Jia, H., Cai, J., Han, X., Zheng, Z., Wamer, W. G., & Yin, J.-J. (2016). Production of Reactive Oxygen Species and Electrons from Photoexcited ZnO and ZnS Nanoparticles: A Comparative Study for Unraveling their Distinct Photocatalytic Activities. *The Journal of Physical Chemistry C*, *120*(6), 3187–3195. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11456>
- He, W., Kim, H.-K., Wamer, W. G., Melka, D., Callahan, J. H., & Yin, J.-J. (2014). Photogenerated Charge Carriers and Reactive Oxygen Species in ZnO/Au Hybrid Nanostructures with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activity. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(2), 750–757. <https://doi.org/10.1021/ja410800y>
- Honorio, L. M. C., Oliveira, A. L. M. de, Silva Filho, E. C. da, Osajima, J. A., Hakki, A., Macphee, D. E., & Santos, I. M. G. dos. (2020). Supporting the photocatalysts on ZrO₂: An effective way to enhance the photocatalytic activity of SrSnO₃. *Applied Surface Science*, *528*, 146991. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.146991>
- Honorio, L. M. C., Santos, M. V. B., Silva Filho, E. C. da, Osajima, J. A., Maia, A. S., & Santos, I. M. G. dos. (2018). Alkaline earth stannates applied in photocatalysis: prospection and review of literature. *Cerâmica*, *64*.
- Howe, R. F., & Gratzel, M. (1985). EPR observation of trapped electrons in colloidal titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, *89*(21), 4495–4499. <https://doi.org/10.1021/j100267a018>

- Hu, M., Zhang, Z., Luo, C., & Qiao, X. (2017). One-Pot Green Synthesis of Ag-Decorated SnO₂ Microsphere: an Efficient and Reusable Catalyst for Reduction of 4-Nitrophenol. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 435. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2204-8>
- Inaguma, Y., Aimi, A., Ao, T., Hamasaki, Y., Mori, D., Ueda, K., Ikeda, M., Ohno, T., & Mitsuishi, K. (2023). Structure, Lithium-Ion Conductivity Coupled with Second-Order Jahn–Teller Effect, and Electrochemical Stability of Sr-Based Perovskite-Type Solid Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(32), 16041–16051. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02880>
- Irshad, M., Ain, Q. tul, Zaman, M., Aslam, M. Z., Kousar, N., Asim, M., Rafique, M., Siraj, K., Tabish, A. N., Usman, M., Hassan Farooq, M. ul, Assiri, M. A., & Imran, M. (2022). Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future. In *RSC Advances* (Vol. 12, Issue 12, pp. 7009–7039). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1ra08185c>
- Ishak, N. N., Nayan, N., Megat Hasnan, M. M. I., Abd Hamed, N. K., Md Yunus, Y., & Mohamed Ali, M. S. (2023). SrSnO₃ Perovskite post-deposition on Ag-doped TiO₂ rutile nanoflower for optoelectronic application. *Materials Chemistry and Physics*, 301, 127608. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127608>
- Ishibashi, K. I., Fujishima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2000). Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications*, 2(3), 207–210. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00006-0)
- Ivanovskaya, M., Ovodok, E., & Golovanov, V. (2015). The nature of paramagnetic defects in tin (IV) oxide. *Chemical Physics*, 457, 98–105. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.05.023>
- Jaek, I., Realo, E., Seman, V., & Mürk, L. (1974). NGR, EPR, and Optical Characteristics of Sn Centres in CaS. *Physica Status Solidi (b)*, 61(2), 745–755. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssb.2220610243>
- Jan, Q., Nabi, S., Ahmad Sofi, F., & Ahmad Bhat, M. (2022). CsPbBr₃ perovskite nanoplatelets: Excellent probes for spectrofluorimetric sensing of chloride and arsenite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 270, 120749. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2021.120749>
- Jenkins, C. A., & Murphy, D. M. (1999). Thermal and Photoreactivity of TiO₂ at the Gas–Solid Interface with Aliphatic and Aromatic Aldehydes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(6), 1019–1026. <https://doi.org/10.1021/jp982690n>
- Jiao, S., Zheng, S., Yin, D., Wang, L., & Chen, L. (2008). Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere*, 73(3), 377–382. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.05.042>

- Junploy, P., Thongtem, T., Thongtem, S., & Phuruangrat, A. (2014). *Decolorization of Methylene Blue by Ag/SrSnO₃ Composites under Ultraviolet Radiation*. <https://doi.org/10.1155/2014/261395>
- Kamal, T., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2016). Synthesis of zero-valent Cu nanoparticles in the chitosan coating layer on cellulose microfibrils: evaluation of azo dyes catalytic reduction. *Cellulose*, 23(3), 1911–1923. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0919-9>
- Kashyap, T., Jaiswal, M. K., & Choudhury, B. (2024). Weak plasmonic photocatalysis in unsupported colloidal gold nanorods. *Next Materials*, 4, 100213. <https://doi.org/10.1016/J.NXMATE.2024.100213>
- Katowah, D. F., Asiri, A. M., & Rahman, M. M. (2023). Development of novel nanocomposites based on SrSnO₃-conjugated coconut-shell activated carbon with conducting polymers towards 4-nitrophenol detection by electrochemical approach. *Surfaces and Interfaces*, 41, 103241. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2023.103241>
- Kim, M., Lee, B., Ju, H., Kim, J. Y., Kim, J., & Lee, S. W. (2019). Oxygen-Vacancy-Introduced BaSnO_{3-δ} Photoanodes with Tunable Band Structures for Efficient Solar-Driven Water Splitting. *Advanced Materials*, 31(33), 1903316. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201903316>
- Koventhan, C., Musuvadhi Babulal, S., Chen, S.-M., Lo, A.-Y., & Senthamil Selvan, C. (2024). Unveiling the capability of novel cobalt/barium stannate nanoparticles embedded functionalized MWCNTs nanocomposite for electrochemical investigation of antibiotic drug nifuroxazide. *Materials Today Chemistry*, 35, 101896. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2024.101896>
- Krieke, G., Antuzevics, A., & Berzina, B. (2021). Defect formation in photochromic Ca₂SnO₄: Al³⁺. *Materials Today Communications*, 28, 102592. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102592>
- Kumar, A. A., Kumar, A., & Quamara, J. K. (2018). Cetyltrimethyl ammonium bromide stabilized lanthanum doped SrSnO₃ nanoparticle photoanode for dye sensitized solar cell application. *Solid State Communications*, 269, 6–10. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2017.10.007>
- Kumar, Y., Kumar, R., Choudhary, R. J., Thakur, A., & Singh, A. P. (2020). Reduction in the tilting of oxygen octahedron and its effect on bandgap with La doping in SrSnO₃. *Ceramics International*, 46(11), 17569–17576. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.04.056>
- Lankone, R. S., Deline, A. R., Barclay, M., & Fairbrother, D. H. (2020). UV–Vis quantification of hydroxyl radical concentration and dose using principal component analysis. *Talanta*, 218, 121148. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2020.121148>
- Lee, C. W., Kim, D. W., Cho, I. S., Park, S., Shin, S. S., Seo, S. W., & Hong, K. S. (2012a). Simple synthesis and characterization of SrSnO₃ nanoparticles with

- enhanced photocatalytic activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(14), 10557–10563. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.04.063>
- Lee, C. W., Kim, D. W., Cho, I. S., Park, S., Shin, S. S., Seo, S. W., & Hong, K. S. (2012b). Simple synthesis and characterization of SrSnO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(14), 10557–10563. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.063>
- Li, S., Wei, T., Tang, M., Chai, F., Qu, F., & Wang, C. (2018). Facile synthesis of bimetallic Ag-Cu nanoparticles for colorimetric detection of mercury ion and catalysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 1471–1481. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2017.08.159>
- Liang, L., Ma, T., Chen, Z., Wang, J., Hu, J., Ji, Y., Shen, W., & Chen, J. (2023). Patterning Technologies for Metal Halide Perovskites: A Review. In *Advanced Materials Technologies* (Vol. 8, Issue 3). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/admt.202200419>
- Liang, Y., Chen, Z., Yao, W., Wang, P., Yu, S., & Wang, X. (2017). Decorating of Ag and CuO on Cu Nanoparticles for Enhanced High Catalytic Activity to the Degradation of Organic Pollutants. *Langmuir*, 33(31), 7606–7614. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01540>
- Liao, C. H., Mahmud, M. A., & Ho-Baillie, A. W. Y. (2023). Recent progress in layered metal halide perovskites for solar cells, photodetectors, and field-effect transistors. In *Nanoscale* (Vol. 15, Issue 9, pp. 4219–4235). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d2nr06496k>
- Liu, M., Zheng, L., Deng, J., Gao, J., Su, K., Sheng, X., He, J., Feng, D., Guo, L., Chen, C., & Li, Y. (2023). Construction of Ag nanoparticle decorated AgBr/BiVO₄ shell/core structure plasmonic photocatalysts towards high photocatalytic elimination of contaminations under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 931, 167584. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167584>
- Lobo, T. M., Lebullenger, R., Bouquet, V., Guilloux-Viry, M., Santos, I. M. G., & Weber, I. T. (2015). SrSnO₃:N – Nitridation and evaluation of photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 491–494. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2015.05.203>
- Lucena, G. L., Lima, L. C. de, Honório, L. M. C., Oliveira, A. L. M. de, Tranquilim, R. L., Longo, E., Souza, A. G. de, Maia, A. da S., & Santos, I. M. G. dos. (2017). CaSnO₃ obtained by modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye. *Cerâmica*, 63.
- Lucena, G. L., Maia, • A S, Souza, • A G, & Santos, • I M G. (2014). Structural changes in Fe-doped SrSnO₃ perovskites during thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 137–144. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3313-y>

- Lucena, G. L., Ribeiro, D. M., de Souza, J. J. N., Vieira, F. T. G., Pereira, C. A., Urquieta-González, E. A., Maia, A. S., & dos Santos, I. M. G. (2022). SrSnO₃ Applied in the Reduction of NO by CO: Influence of Transition Metal Doping on the Catalytic Activity. In C. A. Taft & S. R. de Lazaro (Eds.), *Research Topics in Bioactivity, Environment and Energy: Experimental and Theoretical Tools* (pp. 111–147). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07622-0_4
- Lucena, G. L., Souza, J. J. N., Maia, A. S., Soledade, L. E. B., Longo, E., Souza, A. G., & Santos, I. M. G. (2013). New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. *Cerâmica*, 59.
- Luo, J., Zhang, W., Yang, H., Fan, Q., Xiong, F., Liu, S., Li, D.-S., & Liu, B. (2021). Halide perovskite composites for photocatalysis: A mini review. *EcoMat*, 3(1), e12079. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/eom2.12079>
- Melo, D., Marinho, R. M. M., Vieira, F. T. G., Lima, S. J. G., Longo, E., Souza, A. G., Maia, A. S., & Santos, I. M. G. (2011). Influence of Cu(II) in the SrSnO₃ crystallization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106(2), 513–517. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1526-5>
- Meng, S., Li, D., Sun, M., Li, W., Wang, J., Chen, J., Fu, X., & Xiao, G. (2011). Sonochemical synthesis, characterization and photocatalytic properties of a novel cube-shaped CaSn(OH)₆. *Catalysis Communications*, 12(11), 972–975. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.02.026>
- Mizoguchi, H., Eng, H. W., & Woodward, P. M. (2004). Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺. *Inorganic Chemistry*, 43(5), 1667–1680. <https://doi.org/10.1021/ic034551c>
- Mollazadeh-Moghaddam, K., Moradi, B. V., Dolatabadi-Bazaz, R., Shakibae, M., & Shahverdi, A. R. (2011). *An Enhancing Effect of Gold Nanoparticles on the Lethal Action of 2450 MHz Electromagnetic Radiation in Microwave Oven* (Vol. 3, Issue 4).
- Moreira, E., Henriques, J. M., Azevedo, D. L., Caetano, E. W. S., Freire, V. N., & Albuquerque, E. L. (2011). Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO₃ from DFT calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(4), 921–928. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2011.02.009>
- Moura, K. F., Chantelle, L., Rosendo, D., Longo, E., & Santos, I. M. G. dos. (2017). Effect of Fe³⁺ Doping in the Photocatalytic Properties of BaSnO₃ Perovskite. *Materials Research*, 20.
- Muralidharan, M., Ajaykumari, P., Avinash, M., Selvakumr, S., & Sivaji, K. (2024a). Optical, magnetic and defect studies of Ni²⁺ doped SrSnO₃ nanostructures. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.01.191>
- Muralidharan, M., Ajaykumari, P., Avinash, M., Selvakumr, S., & Sivaji, K. (2024b). Optical, magnetic and defect studies of Ni²⁺ doped SrSnO₃ nanostructures.

- Ceramics International*, 50(8), 12840–12851.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.01.191>
- Muralidharan, M., Anbarasu, V., Perumal, A., Elaya, & Sivakumar, K. (n.d.). Room temperature ferromagnetism in Cr doped SrSnO₃ perovskite system.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6032-x>
- Muralidharan, M., Thiyagarajan, R., Sivakumar, K., & Sivaji, K. (2019). Near infrared emission and enhanced ferromagnetism in Fe doped SrSnO₃ perovskite structured nanorods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(5), 4634–4643. <https://doi.org/10.1007/S10854-019-00756-9>
- Muthukutty, B., Krishnapandi, A., Chen, S.-M., Abinaya, M., & Elangovan, A. (2020). Innovation of Novel Stone-Like Perovskite Structured Calcium Stannate (CaSnO₃): Synthesis, Characterization, and Application Headed for Sensing Photographic Developing Agent Metal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(11), 4419–4430. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07011>
- Yamashita, N & Asano, S (1976). ESR of 2S_{1/2}-state centres in CaS:Sn³⁺, CaSe:Sn³⁺ and CaSe:Pb³⁺. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(3), L65.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/9/3/003>
- Nkwachukwu, O. V., & Arotiba, O. A. (2021). Perovskite Oxide-Based Materials for Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Treatment of Water. In *Frontiers in Chemistry* (Vol. 9). Frontiers Media S.A.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.634630>
- Nosaka, Y., & Nosaka, A. Y. (2017). Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 117(17), 11302–11336.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
- Ong, K. P., Fan, X., Subedi, A., Sullivan, M. B., & Singh, D. J. (2015). Transparent conducting properties of SrSnO₃ and ZnSnO₃. *APL Materials*, 3(6).
<https://doi.org/10.1063/1.4919564>
- Paszkiwicz-Gawron, M., Kowalska, E., Endo-Kimura, M., Zwara, J., Pancielejko, A., Wang, K., Lisowski, W., Łuczak, J., Zaleska-Medynska, A., & Grabowska-Musiał, E. (2021). Stannates, titanates and tantalates modified with carbon and graphene quantum dots for enhancement of visible-light photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 541, 148425. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148425>
- Pelaez, M., Falaras, P., Likodimos, V., O’Shea, K., de la Cruz, A. A., Dunlop, P. S. M., Byrne, J. A., & Dionysiou, D. D. (2016). Use of selected scavengers for the determination of NF-TiO₂ reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 183–189. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2016.09.035>
- Pi, Y., Guo, J., Shao, Q., & Huang, X. (2019). All-inorganic SrSnO₃ perovskite nanowires for efficient CO₂ electroreduction. *Nano Energy*, 62, 861–868.
<https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2019.05.077>

- Pradhan, A., Behera, D., Jena, S. R., Soren, S., Parhi, P., & Samanta, L. (2023). NIR-Triggered SrSnO₃ -photosynthesized nanocatalyst: A potent anticancer agent against triple negative breast cancer cells. *Journal of Molecular Structure*, *1294*, 136513. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2023.136513>
- Rajaitha, P. M., Hajra, S., Sahu, M., Mistewicz, K., Toroń, B., Abolhassani, R., Panda, S., Mishra, Y. K., & Kim, H. J. (2022). Unraveling highly efficient nanomaterial photocatalyst for pollutant removal: a comprehensive review and future progress. *Materials Today Chemistry*, *23*, 100692. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2021.100692>
- Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, *151*(1–3), 10–18. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.02.026>
- Ribao, P., Corredor, J., Rivero, M. J., & Ortiz, I. (2019). Role of reactive oxygen species on the activity of noble metal-doped TiO₂ photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, *372*, 45–51. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.05.026>
- Rodrigues, M. S., Borges, J., Lopes, C., Pereira, R. M. S., Vasilevskiy, M. I., & Vaz, F. (2021). Gas Sensors Based on Localized Surface Plasmon Resonances: Synthesis of Oxide Films with Embedded Metal Nanoparticles, Theory and Simulation, and Sensitivity Enhancement Strategies. *Applied Sciences*, *11*(12). <https://doi.org/10.3390/app11125388>
- Rodríguez, E. M., Márquez, G., Tena, M., Álvarez, P. M., & Beltrán, F. J. (2015). Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin. *Applied Catalysis B: Environmental*, *178*, 44–53. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.11.002>
- Salem, F. Z., Ahmed, M. A., Sadek, M. A., & Elmahgary, M. G. (2022a). Novel hydrogen-doped SrSnO₃ perovskite with excellent optoelectronic properties as a potential photocatalyst for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(42), 18321–18333. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.04.055>
- Salem, F. Z., Ahmed, M. A., Sadek, M. A., & Elmahgary, M. G. (2022b). Novel hydrogen-doped SrSnO₃ perovskite with excellent optoelectronic properties as a potential photocatalyst for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(42), 18321–18333. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.04.055>
- Santos, H., De Silva, L. P. C., & Passos, F. B. (2015). Perovskite-type mixed oxides as catalyst for syngas production by methane conversion. *Revista Virtual de Quimica*, *7*(4), 1441–1468. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150079>
- Saran Kumar Chaganti, V. R., Golani, P., Truttmann, T. K., Liu, F., Jalan, B., & Koester, S. J. (2021). Optimizing Ohmic contacts to Nd-doped n-type SrSnO₃. *Applied Physics Letters*, *118*(14). <https://doi.org/10.1063/5.0027470>

- Sarkar, S., Biswas, S., Sarkar, M., Ray, T., Sharma, A., Won, S. O., Saha, A., & De, S. (2018). Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ — Comparison of gamma irradiation and UV irradiation methods. *Nano-Structures & Nano-Objects*, *16*, 134–143. <https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2018.05.007>
- Schumann, T., Raghavan, S., Ahadi, K., Kim, H., & Stemmer, S. (2016). Structure and optical band gaps of (Ba,Sr)SnO₃ films grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *34*(5), 050601. <https://doi.org/10.1116/1.4959004>
- Sha, Z., Shen, Z., Cali, E., Kilner, J. A., & Skinner, S. J. (2023). Understanding surface chemical processes in perovskite oxide electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, *11*(11), 5645–5659. <https://doi.org/10.1039/d3ta00070b>
- Shi, F., He, J., Zhang, B., Peng, J., Ma, Y., Chen, W., Li, F., Qin, Y., Liu, Y., Shang, W., Tao, P., Song, C., Deng, T., Qian, X., Ye, J., & Wu, J. (2019). Plasmonic-Enhanced Oxygen Reduction Reaction of Silver/Graphene Electrocatalysts. *Nano Letters*, *19*(2), 1371–1378. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b05053>
- Stanulis, A., Katelnikovas, A., Van Bael, M., Hardy, A., Kareiva, A., & Justel, T. (2016). Photoluminescence of Pr³⁺-doped calcium and strontium stannates. *Journal of Luminescence*, *172*, 323–330. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2015.11.021>
- Subhan, M. A., Rifat, T. P., Saha, P. C., Alam, M. M., Asiri, A. M., Raihan, T., Azad, A. K., Ghann, W., Uddin, J., & Rahman, M. M. (2021). Photocatalytic, anti-bacterial performance and development of 2,4-diaminophenylhydrazine chemical sensor probe based on ternary doped Ag·SrSnO₃ nanorods. *New J. Chem.*, *45*(3), 1634–1650. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04813E>
- Sun, X., Xu, T., Xian, T., Yi, Z., Liu, G., Dai, J., & Yang, H. (2023). Insight on the enhanced piezo-photocatalytic mechanism of In₂O₃/BiFeO₃ heterojunctions for degradation of tetracycline hydrochloride. *Applied Surface Science*, *640*, 158408. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2023.158408>
- Taylor, N. T., Price, C. J., Petkov, A., Romanis Carr, M. I., Hale, J. C., & Hepplestone, S. P. (2020). The Potential of Overlayers on Tin-based Perovskites for Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *11*(10), 4124–4130. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c00964>
- Teixeira, A. R. F. A., de Meireles Neris, A., Longo, E., de Carvalho Filho, J. R., Hakki, A., Macphee, D., & dos Santos, I. M. G. (2019). SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method—Insights about its photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *369*, 181–188. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.10.028>
- Valdez-Carrillo, M., Abrell, L., Ramírez-Hernández, J., Reyes-López, J. A., & Carreón-Díazconti, C. (n.d.). *Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9/Published>

- Valizadeh, S., Khani, Y., Yim, H., Chai, S., Chang, D., Farooq, A., Show, P. L., Jeon, B. H., Khan, M. A., Jung, S. C., & Park, Y. K. (2023). H₂ generation from steam gasification of swine manure over nickel-loaded perovskite oxides catalysts. *Environmental Research*, *219*, 115070. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.115070>
- Venkatesh, G., Geerthana, M., Prabhu, S., Ramesh, R., & Prabu, K. M. (2020). Enhanced photocatalytic activity of reduced graphene oxide/SrSnO₃ nanocomposite for aqueous organic pollutant degradation. *Optik*, *206*, 164055. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2019.164055>
- Wan, S., Chen, M., Ou, M., & Zhong, Q. (2019a). Plasmonic Ag nanoparticles decorated SrTiO₃ nanocubes for enhanced photocatalytic CO₂ reduction and H₂ evolution under visible light irradiation. *Journal of CO₂ Utilization*, *33*, 357–364. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.06.024>
- Wan, S., Chen, M., Ou, M., & Zhong, Q. (2019b). Plasmonic Ag nanoparticles decorated SrTiO₃ nanocubes for enhanced photocatalytic CO₂ reduction and H₂ evolution under visible light irradiation. *Journal of CO₂ Utilization*, *33*, 357–364. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.06.024>
- Wang, B., Zhang, W., Yang, K., Liao, T., Li, F., Cui, Y., Gao, Y., & Liu, B. (2018). Metal dopants adjusted perovskite stannates: Conductivity and optical properties. *Ceramics International*, *44*(13), 16051–16057. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.06.046>
- Wei, R. Bin, Huang, Z. L., Gu, G. H., Wang, Z., Zeng, L., Chen, Y., & Liu, Z. Q. (2018). Dual-cocatalysts decorated rimous CdS spheres advancing highly-efficient visible-light photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, *231*, 101–107. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.03.014>
- Wei, M., Sanchela, A. V, Feng, B., Ikuhara, Y., Cho, H. J., & Ohta, H. (2020). High electrical conducting deep-ultraviolet-transparent oxide semiconductor La-doped SrSnO₃ exceeding ~3000 S cm⁻¹. *Applied Physics Letters*, *116*(2), 022103. <https://doi.org/10.1063/1.5128410>
- Willems, K. A., & Van Duyne, R. P. (2007). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, *58*(Volume 58, 2007), 267–297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>
- Wood, D. L., & Tauc, J. (1972). Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, *5*(8), 3144–3151. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>
- Xiao, J., Lv, J., & Lu, Q. (2022). Building Fe₂O₃/MoO₃ nanorod heterojunction enables better tetracycline photocatalysis. *Materials Letters*, *311*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131580>
- Xu, H. Y., Zhang, S. Q., Wang, Y. F., Xu, Y., Dong, L. M., & Komarneni, S. (2023). New insights into the photocatalytic mechanism of pristine ZnO nanocrystals:

- From experiments to DFT calculations. *Applied Surface Science*, 614, 156225. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.156225>
- Yang, D., Zhao, X., Zou, X., Zhou, Z., & Jiang, Z. (2019). Removing Cr (VI) in water via visible-light photocatalytic reduction over Cr-doped SrTiO₃ nanoplates. *Chemosphere*, 215, 586–595. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.068>
- Yang, H. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, 142, 111406. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2021.111406>
- Ye, Q., Liu, C., Wu, P., Wu, J., Lin, L., Li, Y., Ahmed, Z., Rehman, S., & Zhu, N. (2022). Insights into photocatalytic degradation of phthalate esters over MSnO₃ perovskites (M = Mg, Ca): Experiments and density functional theory. *Journal of Environmental Management*, 307, 114511. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114511>
- Yong, S. S., Lee, J. I., & Kang, D. H. (2023). TiO₂-based photocatalyst Generated Reactive Oxygen Species cause cell membrane disruption of Staphylococcus aureus and Escherichia coli O157:H7. *Food Microbiology*, 109, 104119. <https://doi.org/10.1016/J.FM.2022.104119>
- Zada, I., Zhang, W., Zheng, W., Zhu, Y., Zhang, Z., Zhang, J., Imtiaz, M., Abbas, W., & Zhang, D. (2017). The highly efficient photocatalytic and light harvesting property of Ag-TiO₂ with negative nano-holes structure inspired from cicada wings. *Scientific Reports*, 7(1), 17277. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17479-8>
- Zhang, H., Ji, X., Xu, H., Zhang, R., & Zhang, H. (2023). Design and modification of perovskite materials for photocatalytic performance improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109056. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.109056>
- Zhang, J., & Nosaka, Y. (2013). Quantitative detection of OH radicals for investigating the reaction mechanism of various visible-light TiO₂ photocatalysts in aqueous suspension. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(3), 1383–1391. <https://doi.org/10.1021/jp3105166>
- Zhang, J. Z., & Noguez, C. (2008). Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics*, 3(4), 127–150. <https://doi.org/10.1007/s11468-008-9066-y>
- Zhang, Q., Huang, Y., Xu, L., Cao, J., Ho, W., & Lee, S. C. (2016). Visible-Light-Active Plasmonic Ag–SrTiO₃ Nanocomposites for the Degradation of NO in Air with High Selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(6), 4165–4174. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11887>
- Zhang, W. F., Tang, J., & Ye, J. (2006a). Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. *Chemical Physics Letters*, 418(1–3), 174–178. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2005.10.122>

- Zhang, W. F., Tang, J., & Ye, J. (2006b). Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. *Chemical Physics Letters*, 418(1–3), 174–178. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2005.10.122>
- Zhang, W., Tang, J., & Ye, J. (2007a). Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *Journal of Materials Research*, 22(7), 1859–1871. <https://doi.org/DOI:10.1557/jmr.2007.0259>
- Zhang, X., Chen, X., Chen, S., Zhou, S., Wang, L., Zhang, C., Gao, S., Yu, D., Fan, X., Cheng, Y., Yu, X., & Zhao, Z. (2024). Research progress on the preparation of alkali/alkaline earth metal-modified metal oxide catalysts and their application to diesel engine exhaust soot particle catalytic purification. *Surfaces and Interfaces*, 49, 104410. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2024.104410>
- Zhang, X., Hu, J., Cao, Y., Xie, J., Jia, W., Wang, S., & Jia, D. (2018). Insights into Crystal Facets of Perovskite SrSnO₃ as High-Performance Photocatalysts toward Environmental Remediation. *Chemistry – A European Journal*, 24(53), 14111–14118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201803244>
- Zhao, T., Meng, D., Hu, Z., Sun, W., Ji, Y., Han, J., Jin, X., Wu, X., & Duan, P. (2023). Enhanced chiroptic properties of nanocomposites of achiral plasmonic nanoparticles decorated with chiral dye-loaded micelles. *Nature Communications*, 14(1), 81. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35699-z>
- Zheng, T., Deng, H., Zhou, W., Zhai, X., Cao, H., Yu, L., Yang, P., & Chu, J. (2016). Bandgap modulation and magnetic switching in PbTiO₃ ferroelectrics by transition elements doping. *Ceramics International*, 42(5), 6033–6038. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.12.157>
- Zhong, F., Zhuang, H., Gu, Q., & Long, J. (2016). Structural evolution of alkaline earth metal stannates MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts for hydrogen production. *RSC Advances*, 6(48), 42474–42481. <https://doi.org/10.1039/C6RA05614H>
- Zhou, J., Zhang, J., Yang, H., Wang, Z., Shi, J., Zhou, W., Jiang, N., Xian, G., Qi, Q., Weng, Y., Shen, C., Cheng, Z., & He, S. (2019). Plasmon-induced hot electron transfer in Au–ZnO heterogeneous nanorods for enhanced SERS. *Nanoscale*, 11(24), 11782–11788. <https://doi.org/10.1039/C9NR02969A>
- Zhu, Z., Xia, H., Jiang, J., Han, S., & Li, H. (2022). Ultrasound-Assisted Hydrothermal Synthesis of SrSnO₃/g-C₃N₄ Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Performance for Ciprofloxacin under Visible Light. *Crystals*, 12(8). <https://doi.org/10.3390/cryst12081062>
- Zoghi, M., & Saidi, M. (2024). Biodiesel production from waste cooking oil by application of perovskite structure catalyst: Experimental and theoretical evaluation of strontium stannate catalyst activity. *Fuel*, 357, 129713. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.129713>

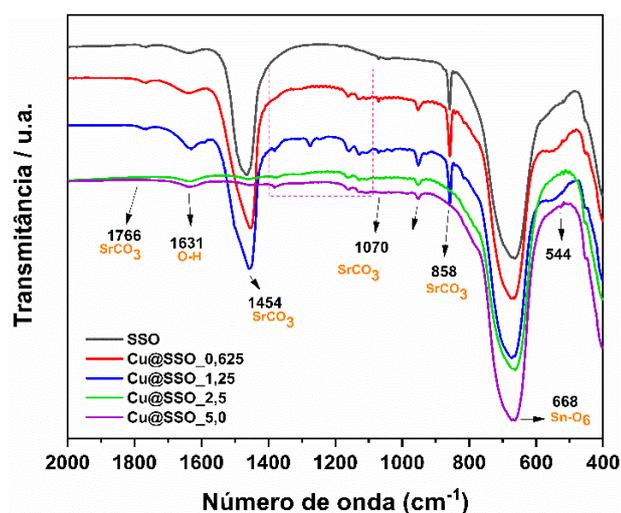
APÊNDICE: Sistema Cu@SrSnO₃

De forma similar ao sistema Ag@SrSnO₃, buscou-se realizar a deposição de Cu na superfície da perovskita, porém, os resultados não foram conclusivos e são apresentados como apêndice ao presente trabalho de tese.

Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (IV)

A aquisição dos espectros na região do infravermelho, Figura A1, possibilitou notar que a fotodeposição de Cu sobre o SrSnO₃ puro seguiu o perfil vibracional de bandas similar às atribuídas ao SrSnO₃ além da fase secundária de SrCO₃ com diferentes intensidades.

Figura A1- Espectros de infravermelho do sistema Cu_x@SSO.



Fonte: autor.

Após o processo de fotodeposição com Cu²⁺ a banda em 663 cm⁻¹ a as vibrações do modo de estiramento (Sn-O) mantiveram a sua intensidade preservada indicando que mesmo após ao processo, as perovskitas ortorrômbicas ainda exibem perfis de octaedros SnO₆ com distorção estrutural. A banda fraca em 518 cm⁻¹ no espectro do SrSnO₃ puro referente à vibração de alongamento Sn-O é substituída por um ombro em torno de 544 cm⁻¹ à medida que se elevou a concentração do metal em solução. Esse comportamento pode ser justificado por meio da interação entre a superfície da perovskita com as nanopartículas dos metais impregnantes ou mesmo ao processo de irradiação com

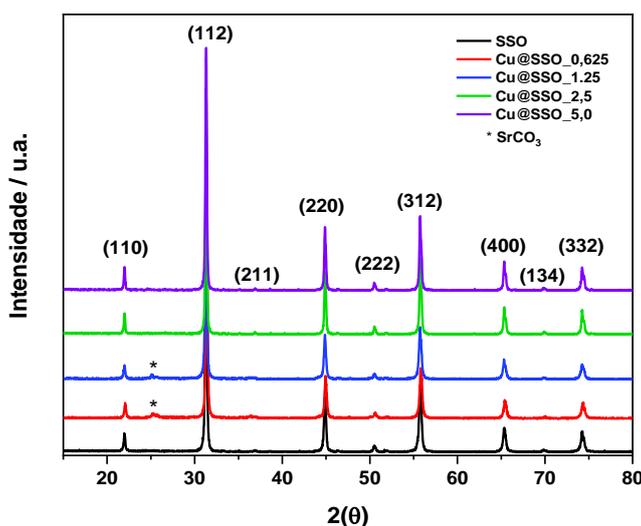
radiação UVC, que pode ter gerado defeitos na superfície do material. De acordo com Melo et al. (2013), a banda na região de 550 cm^{-1} é típica de estruturas cúbicas e um ambiente com octaedros pouco distorcidos. Sob essa ótica, pode-se supor que o processo de fotodeposição promoveu uma leve desorganização a curto alcance dos octaedros.

A partir dos espectros, é possível ainda notar o surgimento progressivo de duas bandas entre as regiões de 952 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} à medida que a concentração Cu em solução aumentou, essas bandas podem ser atribuídas ao nitrato de cobre residual em superfície do material uma vez que não há queima durante ou depois do processo de fotodeposição.

Difratometria de Raios-X

Assim como na fotodeposição com Ag, os padrões de DRX do composto de Cu@SSO, Figura A2, exibem picos que são condizentes com a fase dominante do estannato de estrôncio puro, de acordo com a carta cristalográfica ICDD 77-1798 para o SrSnO_3 ortorrômbico com a presença em baixas intensidades da fase secundária de SrCO_3 em torno de $2\theta = 25^\circ$ (ICDD 05-0418) em consonância com a análise de infravermelho.

Figura A 2- Difratomogramas para SSO e $\text{Cu}_x\text{@SSO}$.



Fonte: autor.

Como pode ser visto acima, de acordo com os difratogramas não foi possível a atribuição de picos referentes ao Cu após a reação de fotodeposição. Esse fato pode ser

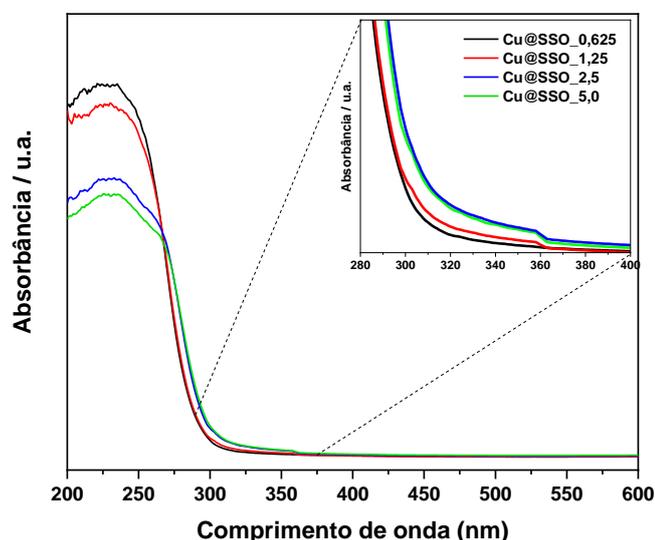
justificado mais uma vez em razão das baixas concentrações das soluções de Cu além de estarem na superfície da perovskita, dificultando assim sua detecção através dessa técnica. Esses resultados estão de acordo com os dados obtidos em relação à deposição com a Ag por Junplo y colaboradores (2014) e também com Zhang et al (2016), além do trabalho de Bui et al (2013), em que o autor relata que a não detecção do cobre pela técnica de DRX pode ser justificada pelo pequeno tamanho das partículas de cobre formadas inviabilizando a formação de picos bem definidos.

A análise das posições majoritárias dos picos de difração também não revelou nenhum deslocamento após a formação dos compósitos com os metais possibilitando inferir a exclusão de uma possível dopagem de Cu^{2+} na rede cristalina de SrSnO_3 (ZHANG et al., 2016).

Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros de absorção para os compósitos Cu@SSO estão dispostos na Figura A3.

Figura A 3- Espectros de absorbância na região do UV-visível do sistema Cu@SSO.

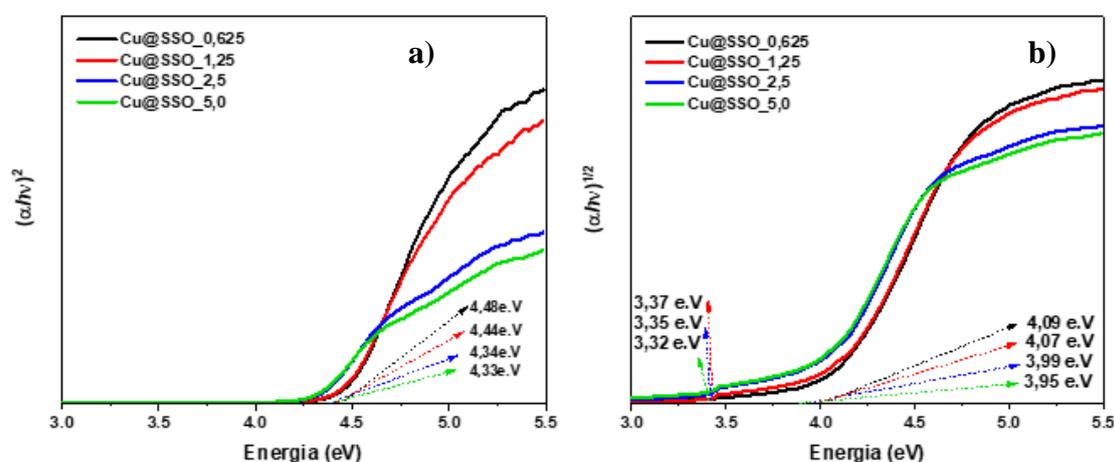


Fonte: autor

Como mencionado em sessões anteriores, o SrSnO_3 puro apresenta uma alta intensidade de absorção em torno de 300 nm que tende a zero para maiores comprimentos de onda (Melo, 2011). Por outro lado, os espectros de absorbância do

sistema impregnado com Cu apresentaram apenas uma intensa banda de absorção centrada em torno de 230 nm seguida de um pequeno deslocamento, inset na Figura, para as amostras com maiores concentrações do metal podendo ser possivelmente atribuído ao efeito do cobre. De acordo com LIU et al, as bandas entre 230 e 280 nm correspondem à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) $O^{2-} \rightarrow Sn^{4+}$. A coloração clara para todas as concentrações de cobre observada nos compósitos é mais uma vez corroborada pelos espectros de absorbância quem exibem uma tendência de absorção praticamente zero acima de 300 nm. Os band gaps para todos os sistemas são apresentados na Figura A 4a e b.

Figura A 4- Sistema $Cu_x@SSO$: Band gap direto(a); Bando gap indireto (b).



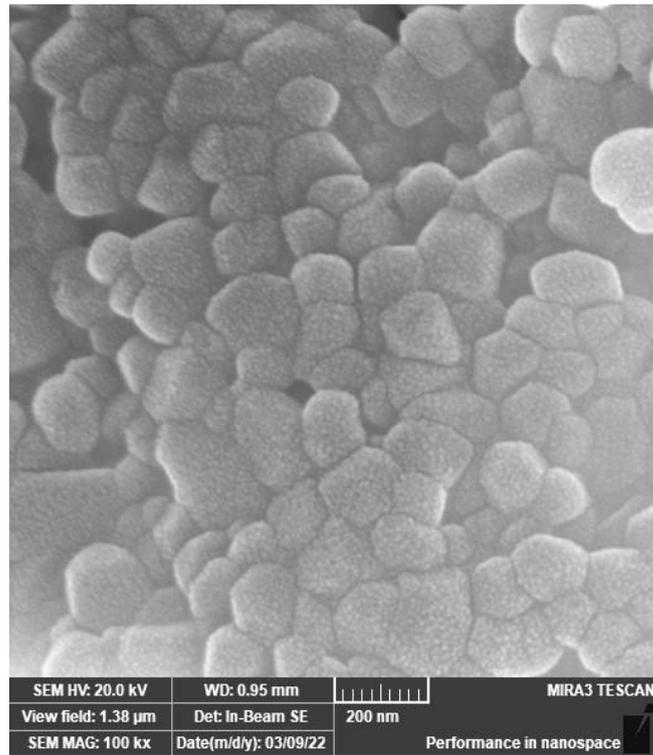
Fonte: autor.

Para o sistema $Cu@SrSnO_3$, Figura A4, os valores de energia para as transições diretas sofreram alterações para maiores valores de energia em função da concentração do metal na superfície da perovskita. No entanto, o band gap indireto, Figura A4 b, exibiu valores mais baixos juntamente com gaps intermediários em torno de 3,35 e.V podendo ser atribuídos também ao Cu na superfície do $SrSnO_3$.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV referentes aos compósitos de $Cu@SrSnO_3$ estão dispostas na Figura A5. Para o sistema impregnado com a maior concentração de nitrato de cobre ($Cu@SSO_5,0$), Figura A5, é possível notar a presença de partículas com formas irregulares esféricas de forma pouco definida que podem ser atribuídas possivelmente aos cristalitos da perovskita, uma vez que foram observados também na amostra pura.

Figura A 5- Micrografia da amostra Cu@SSO_5,0 do sistema Cu@SSO.

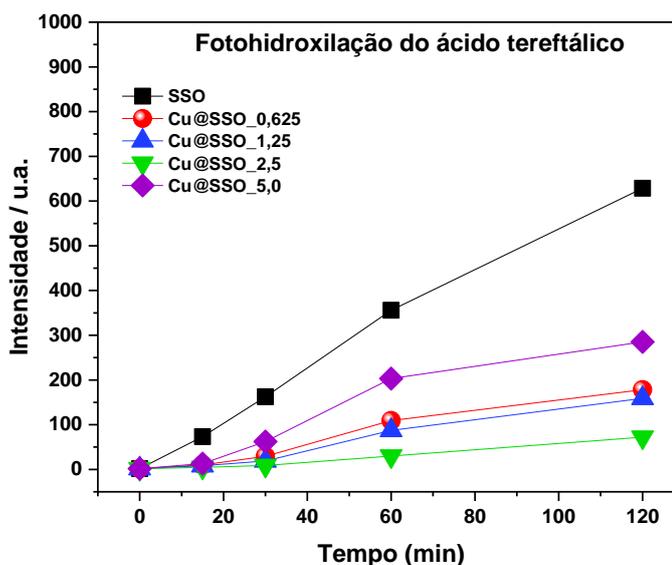


Fonte: autor.

Geração de radicais OH Monitorados por Espectrofluorimetria

Os gráficos de intensidade de fluorescência versus o tempo de exposição a radiação UVC da banda em 426 nm, referente ao ácido 2-hidroxitereftálico são mostrados na Figura A6, para o sistema $Cu_x@SSO$.

Figura A 6- Intensidade de fluorescência em 426 nm em função do tempo para o sistema Cu_x@SSO.



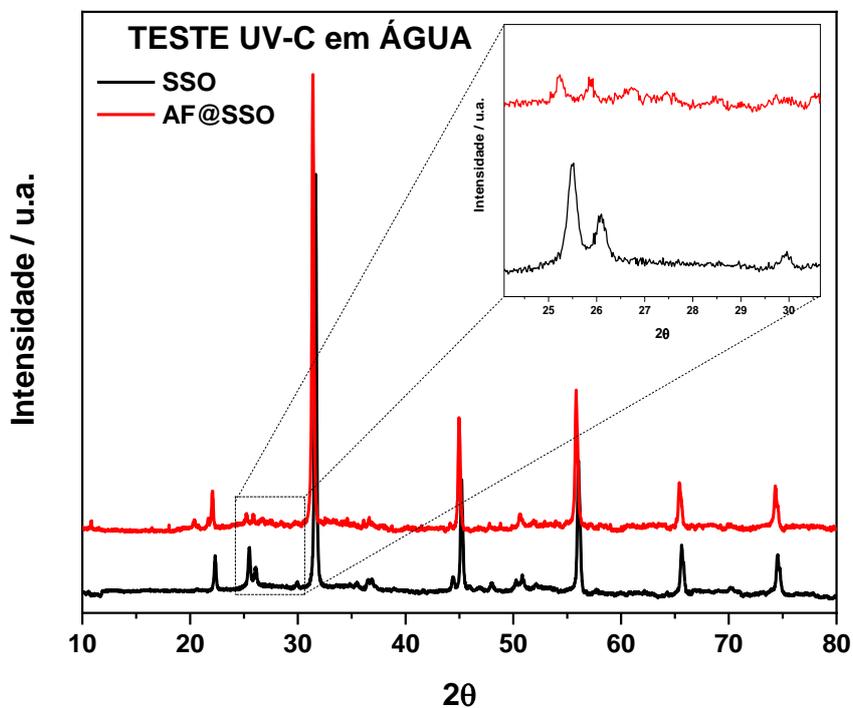
Fonte: autor.

Os resultados da fluorescência demonstram que a geração de radicais hidroxila aumenta com o acréscimo do tempo tanto para os compósitos de prata quanto para os de cobre indicando assim uma proporcionalidade em relação ao mesmo para todos os sistemas.

O gráfico da intensidade para o compósito contendo Cu apresentou desempenho fotocatalítico inferior em comparação à prata estando similar ao sistema dopado com Cu²⁺. Bui e colaboradores (2013) fazem correlação entre a quantidade de partículas de cobre em excesso e seu desempenho fotocatalítico esclarecendo que se o conteúdo de Cu estiver além de 0,5% em peso, o excesso de Cu se tornaria os locais de recombinação dos elétrons foto gerados e buracos para o sistema Cu/SrTiO₃.

Difração de Raios-X após teste de exposição à radiação UV-C em água

Figura A 7- Difratometria de Raios-X do SSO e AF@SSO.



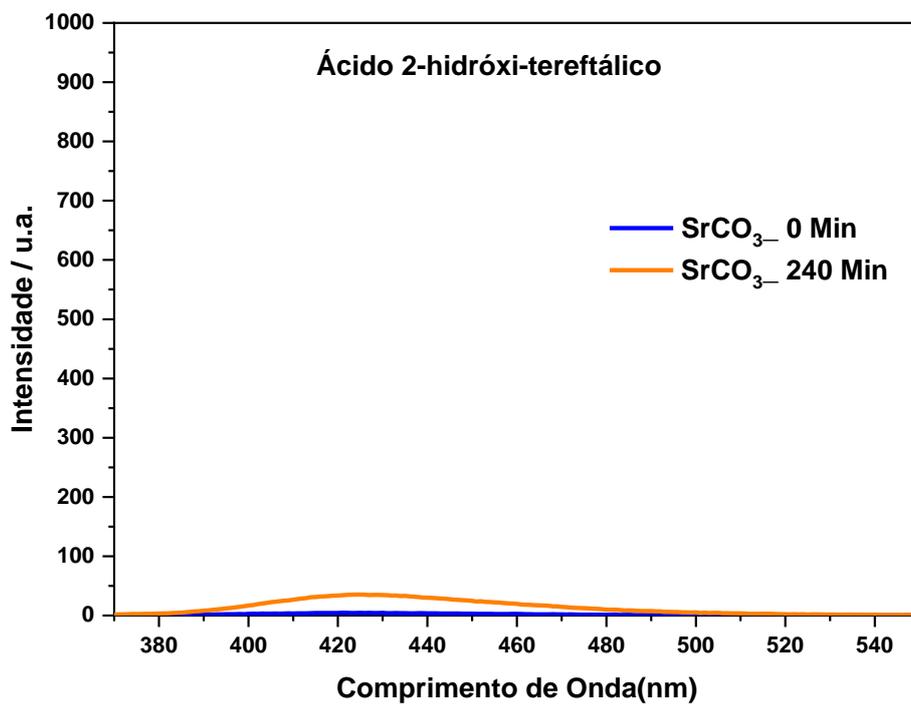
Fonte: autor.

Testes Fotocatalíticos de Fotohidroxilação do Ácido Tereftálico com SrCO_3

Com o objetivo de esclarecer se a fase secundária de SrCO_3 presente nas amostras dos sistemas obtidos descritos nas sessões anteriores teria alguma atividade fotocatalítica, foi realizado teste de fotohidroxilação do ácido tereftálico com SrCO_3 comercial sob radiação UV-C obedecendo as mesmas condições reacionais já descritas anteriormente.

Dessa maneira, de acordo com o gráfico de intensidade de fluorescência, Fig A 8, é possível inferir que a fase carbonática praticamente não é eficaz na fotohidroxilação do ácido tereftálico exibindo uma intensidade mínima de geração do ácido 2-hidroxi-tereftálico.

Figura A 8- Intensidade de geração do ácido 2-hidroxi Tereftálico na presença de SrCO₃.



Fonte: autor.