

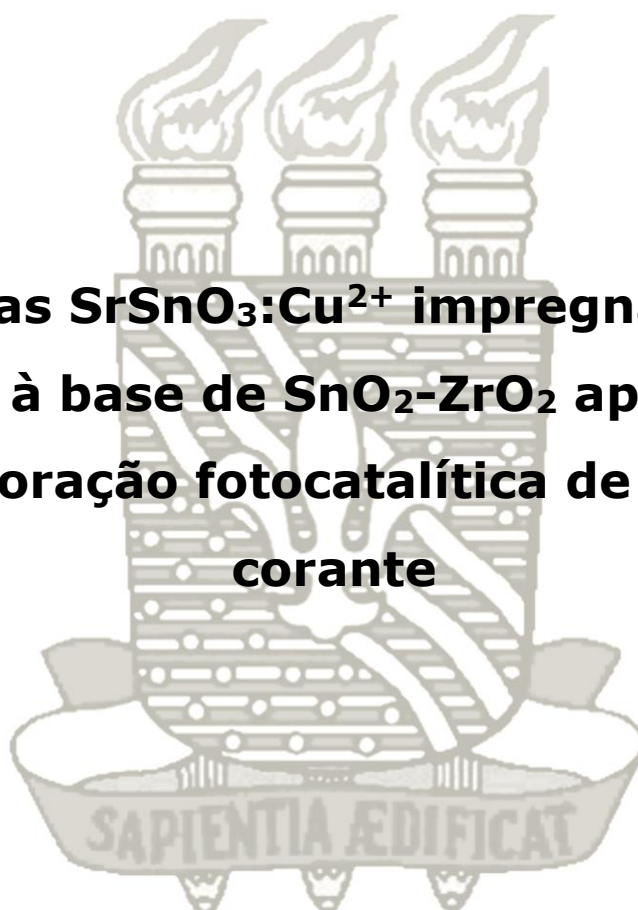


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



## **Dissertação de Mestrado**

**Perovskitas  $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$  impregnadas sobre  
suportes à base de  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  aplicadas na  
descoloração fotocatalítica de um azo  
corante**



**Suelen Alves de Lima Silva**

**João Pessoa – PB – Brasil**

**Agosto/2016**



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



## Dissertação de Mestrado

# ***Perovskitas $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$ impregnadas sobre suportes à base de $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ aplicadas na descoloração fotocatalítica de um azo corante***

**Suelen Alves de Lima Silva\***

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

*Área de concentração: Química Inorgânica.*

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Iêda Maria Garcia dos Santos**  
**2<sup>a</sup> Orientadora: Dr.<sup>a</sup>. Danniely de Melo Ribeiro**

**\*Bolsista CNPq**

**João Pessoa – PB - Brasil**

**Agosto/2016**

S586p Silva, Suelen Alves de Lima.  
Perovskitas  $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$  impregnadas sobre suportes à base de  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  aplicadas na descoloração fotocatalítica de um azo corante / Suelen Alves de Lima Silva.- João Pessoa, 2016.  
143f. : il.  
Orientadoras: Iêda Maria Garcia dos Santos, Danniely de Melo Ribeiro  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN  
1. Química inorgânica. 2. Óxidos binários. 3. Perovskita.  
4. Método Pechini modificado. 5. Fotocatálise.

UFPB/BC

CDU: 546(043)

# **Perovskitas $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$ impregnadas sobre suportes à base de $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ aplicadas na descoloração fotocatalítica de um azo corante.**

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Suelen Alves de Lima Silva e aprovada pela banca examinadora em 09 de agosto de 2016.



---

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



---

Dra. Danniely de Melo Ribeiro  
2ª. Orientadora



---

Prof. Dr. Sandro Marden Torres  
Examinador



---

Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino  
Examinador

*Ao meu porto seguro:*

*Meus amados Pais (Silvana e Edízio),*

*Meus valiosos irmãos (Lucas, Anderson e Bruna)*

*Meu querido Cleilson. Dedico.*

*“Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam,  
e a prova das coisas que não se vêem.”*

*(Hebreus 11, 1)*

*“A esperança tem duas filhas lindas, a indignação e a coragem;  
a indignação nos ensina a não aceitar as coisas como estão;  
a coragem, a mudá-las.”*

*(Santo Agostinho)*

*“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e, no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.”*

*(Johann Joachim Becher, PHYSICA SUBTERRANEA -1667)*

## *Agradecimentos*

*A meu Pai Criador, pela Misericórdia, Amor Celestial e Divino para com todo o ser humano habitável nesse mundo. Agradeço pela minha Fé, Saúde, Perseverança, Paciência, Esperança e por todo Entendimento e Sabedoria concedido, durante estes 2 (dois) anos de caminhada rumo a mais uma Vitória! Foi o que mais pedi, e que mais uma vez me permitiste ser abençoada! Obrigada meu Bom, Eterno e Maravilhoso Deus! Sem teu Amor, realmente, eu nada sou!*

*Agradeço a minha família pelo apoio incondicional de sempre! A meus Pais, que vem confiando diariamente neste sonho ao meu lado. Pela minha formação intelectual e pela construção do meu caráter. Se hoje cheguei até aqui, foi unicamente por vocês! Os meus tão amados irmãos Lucas, Anderson e Bruna, obrigada por me fazerem feliz! Vocês me incentivam a todo momento e arrancam inúmeros sorrisos do meu rosto, mesmo quando estou triste. Vocês são minha “recarga de amor”!*

*O meu querido noivo Cleilson, obrigada por abraçar esta causa juntamente a mim. Pelo companheirismo, incentivo e luta diária. Por acreditar que juntos podemos ir mais longe, e que a nossa União faz toda a diferença! Te amo!*

*Sou grata a todos os meus familiares paternos, em especial: Vovó Rita, minhas tias Rosa, Rosário e Lêda, e ao meu primo Petrônio) por quem eu tanto amo! A meus familiares maternos, meus avós Jozyrene e Adeilton, a meus tios e tias: Jair, Tânia, Elionete, Marlinda, Junior, Jaqueline, Wagner, Merylane, Tiago, Jamerson, Itamira, Ana, Ediclê, Roselânia, Dinaura. A minha querida madrinha Joseane, meus primos e primas: Shirlanne, Diôgo, Larissa, Rayanne, Letícia, Maria Cecília, Samira e Mirelly. Pessoas que estão sempre no meu coração e por quem tenho tanto apreço!*

*A minha segunda família, que me acolheu como filha, com tanto carinho! A meus sogros Cícero e Malu, a meus cunhados Celiane, Fred, Clenildo, e o pequenino sobrinho Natan. A Francisco Eloi (in memorian), Vilani e Bastinha.*

*A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Iêda Maria, pela confiança que sempre foi disposta a mim, pela oportunidade de crescimento profissional, pela amizade nesses 6 (seis) anos de convivência acadêmica! Agradeço a você Professora, pelo incentivo, por toda compreensão nos momentos difíceis que passei não apenas nessa caminhada do mestrado, mas desde a iniciação científica. Você optou por atitudes que jamais esquecerei, e por isso, desejo que sua vida seja repleta de bênçãos, sucesso e de muita prosperidade! Obrigada mais uma vez também por sua orientação que foi fundamental para que este trabalho pudesse ser realizado, e findado com sucesso! Obrigada!*

*A minha co-orientadora Dr<sup>a</sup>. Danniely de Melo Ribeiro, muito obrigada por todo apoio, amizade, incentivo! Agradeço pela oportunidade de estar sendo sua co-orientanda, espero que eu tenha sido uma boa aluna (Risos)! Seu apoio foi muito importante para a execução desse trabalho, pois desde o princípio você esteve ao meu lado me ajudando no que fosse necessário! Juntamente com a Prof.<sup>a</sup> Iêda, você forneceu as coordenadas necessárias para que o trabalho fluísse, e isto fez toda a diferença, porque tudo aconteceu de uma maneira leve e tranquila. Obrigada!*

*Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, pela confiança transmitida e pelo espaço fornecido para a execução deste trabalho.*

*A todos os meus colegas do LACOM, em especial a Adriana, Alex, Alexandra, Aline, Amanda, Anderson Alcântara, André, Ana Flávia, Ana Rita, Gabrielly, Guilherme, Hebert, Iara, Jefferson Maul, Katiane, Kléber, Dr.<sup>a</sup> Márcia Rejane, Raquel, Rayssa, Thiago Marinho, Vanúbia. E*

*aos professores: Prof. Dr. Anderson Reis, Prof. Dr. Ary Maia, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gardênnia Fonseca, Prof. Dr. José Rodrigues e Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Neide Queiroz.*

*Em especial, gostaria de deixar aqui registrado o meu carinho por algumas pessoas que são minha terapia diária! Aqueles com quem adoro trabalhar, porque me propiciam muita felicidade!! São eles: Arayra Sonayra ("Arnaldo"), Cleibson Lima ("Negão"), Denise Brito ("Denaise"), Graycyellê Cavalcanti ("Graycette"), Jacqueline ("Jacque"), Juliana Kelly ("Ju"), João Jarllys ("Joãoooo..."), Laís Chantelle ("Lala"), Leandro Oliveira ("Espécime"), Líbia ("Líbis"), Luís Humberto ("Macho"), Luzia ("Luzis"), Nadja ("Top"), Mariana Brito ("Mari"), Wanderson ("Zé"). Mesmo que o tempo ou as mudanças da vida nos afastem, estes foram momentos que sempre estarão sempre em minhas lembranças!*

*Ao Prof. Dr. Severino Jackson G. Lima (LSR/DTM), Prof. Dr. Ricardo P. S. Dutra (LMC/DEM), Prof. Dr. Maurício R. Bomio Delmonte (DEM/UFRN). Aos colegas Joelma, Vinícius, Elson e Isaque, pela realização dos tratamentos térmicos e análises de MEV. A Laís e Arayra pela realização das análises (DRX, Raman, UV-Vis). Obrigada pelo apoio concedido, a ajuda de vocês foi fundamental para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.*

*Aos secretários do LACOM e da coordenação de Pós-graduação em química, Fellipe e Marcos Pequeno, pela ajuda e amizade.*

*Aos professores da qualificação e da banca examinadora. Obrigada pelas contribuições fornecidas para uma melhor conclusão e esclarecimento nos resultados obtidos desta Dissertação.*

*Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida e pelo incentivo científico.*

*E a todos os que contribuíram diretamente e indiretamente para a conclusão deste trabalho.*

## Sumário

|                                                                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Resumo</b> .....                                                                                                                 | <b>X</b>   |
| <b>Abstract</b> .....                                                                                                               | <b>XI</b>  |
| <b>Lista de Figuras</b> .....                                                                                                       | <b>XII</b> |
| <b>Lista de Tabelas</b> .....                                                                                                       | <b>XV</b>  |
| <b>Lista de Abreviaturas e Siglas</b> .....                                                                                         | <b>XVI</b> |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....                                                                                                          | <b>2</b>   |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....                                                                                                           | <b>5</b>   |
| <b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....                                                                                               | <b>7</b>   |
| <b>3.1 Corantes Têxteis</b> .....                                                                                                   | <b>7</b>   |
| <b>3.2 Fotocatálise Heterogênea</b> .....                                                                                           | <b>8</b>   |
| 3.2.1 Perovskitas Aplicadas em Fotocatálise .....                                                                                   | <b>10</b>  |
| 3.2.1.1 Estanato de Estrôncio - $\text{SrSnO}_3$ .....                                                                              | <b>13</b>  |
| <b>3.3 Suportes Catalíticos</b> .....                                                                                               | <b>15</b>  |
| 3.3.1 Dióxido de Estanho - $\text{SnO}_2$ .....                                                                                     | <b>16</b>  |
| 3.3.2 Dióxido de Zircônia - $\text{ZrO}_2$ .....                                                                                    | <b>18</b>  |
| 3.3.3 Óxidos Binários .....                                                                                                         | <b>19</b>  |
| <b>3.4 Métodos de Síntese</b> .....                                                                                                 | <b>20</b>  |
| 3.4.1 Reação do Estado Sólido .....                                                                                                 | <b>21</b>  |
| 3.4.2 Método Pechini Modificado .....                                                                                               | <b>23</b>  |
| <b>4. METODOLOGIA</b> .....                                                                                                         | <b>27</b>  |
| <b>4.1 Obtenção dos fotocatalisadores</b> .....                                                                                     | <b>27</b>  |
| 4.1.1 Reagentes utilizados para o preparo dos catalisadores .....                                                                   | <b>27</b>  |
| 4.1.2 Obtenção dos suportes catalíticos .....                                                                                       | <b>28</b>  |
| 4.1.2.1 Otimização da síntese dos suportes .....                                                                                    | <b>28</b>  |
| 4.1.2.2 Síntese dos suportes catalíticos .....                                                                                      | <b>29</b>  |
| 4.1.3 Síntese da fase ativa ( $\text{SrSnO}_3$ e $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$ ) .....                                            | <b>30</b>  |
| 4.1.4 Impregnação da fase ativa no suporte (Perovskita/suporte) .....                                                               | <b>31</b>  |
| 4.1.5 Caracterização dos materiais .....                                                                                            | <b>33</b>  |
| 4.1.5.1 Difração de Raios-X (DRX) .....                                                                                             | <b>33</b>  |
| 4.1.5.2 Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (IV) .....                                                            | <b>35</b>  |
| 4.1.5.3 Espectroscopia Raman .....                                                                                                  | <b>36</b>  |
| 4.1.5.4 Espectroscopia de absorção no UV-Visível (UV-Vis) .....                                                                     | <b>36</b>  |
| 4.1.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                                                                             | <b>36</b>  |
| 4.1.5.6 Área superficial específica (Método BET) .....                                                                              | <b>37</b>  |
| <b>4.2 Testes Fotocatalíticos</b> .....                                                                                             | <b>37</b>  |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                                                                                              | <b>41</b>  |
| <b>5.1 Caracterização dos suportes</b> .....                                                                                        | <b>41</b>  |
| 5.1.1 Otimização do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ .....                                                            | <b>41</b>  |
| 5.1.2 Otimização do sistema $\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_2$ .....                                                            | <b>44</b>  |
| 5.1.1.1 Difração de raios-X (DRX) .....                                                                                             | <b>48</b>  |
| 5.1.1.2 Difração de raios-X em câmara quente .....                                                                                  | <b>53</b>  |
| 5.1.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) .....                                                            | <b>56</b>  |
| 5.1.1.4 Espectroscopia Raman .....                                                                                                  | <b>58</b>  |
| 5.1.1.5 Espectroscopia de absorção na região no UV-Visível (UV-Vis) ....                                                            | <b>64</b>  |
| 5.1.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                                                                             | <b>66</b>  |
| 5.1.1.7 Área superficial (BET) .....                                                                                                | <b>70</b>  |
| <b>5.2 Caracterização dos catalisadores impregnados</b> .....                                                                       | <b>71</b>  |
| 5.2.1 Difração de raios-X (DRX) .....                                                                                               | <b>71</b>  |
| 5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) .....                                                              | <b>75</b>  |
| 5.2.3 Espectroscopia Raman.....                                                                                                     | <b>79</b>  |
| 5.2.4 Espectroscopia de absorção na região no UV-Visível (UV-Vis) .....                                                             | <b>86</b>  |
| <b>5.3 Aplicação dos catalisadores mássicos e impregnados na</b><br><b>descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL)</b> ..... | <b>90</b>  |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 6. CONCLUSÕES .....                 | 103 |
| 7. PERSPECTIVAS .....               | 105 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 107 |

Título: Perovskitas  $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$  impregnadas sobre suportes à base de  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  aplicadas na descoloração fotocatalítica de um azo corante

Autora: Suelen Alves de Lima Silva

Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Iêda Maria Garcia dos Santos

Dr<sup>a</sup>. Danniely de Melo Ribeiro

Estanatos do tipo perovskita ( $\text{ASnO}_3$ ) são amplamente estudados por conterem características interessantes que propiciam sua utilização como materiais fotocatalisadores. Por sua vez, óxidos como  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  vem sendo utilizados como catalisadores ou suportes catalíticos na degradação de poluentes orgânicos aquosos e em processos fotocatalíticos. Geralmente, materiais suportados podem ser mais eficientes do que os fotocatalisadores mássico, devido à melhor dispersão e geração de novos sítios ativos. Neste trabalho, óxidos binários  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  e  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_2$ , onde  $(0 \leq x \text{ e } y \leq 10 \text{ \% em mol})$  foram preparados pelo método de reação no estado sólido. As perovskitas  $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$  foram preparadas pelo método Pechini modificado e impregnadas sobre os suportes sintetizados com a finalidade de melhorar a eficiência catalítica das perovskitas na fotodegradação do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL). Os fotocatalisadores foram caracterizados pelas técnicas: difração de raios-X (DRX) em temperatura ambiente e câmara quente, espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do UV-visível (UV-VIS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial específica (BET). Os resultados de DRX mostraram que os suportes foram monofásicos, e que o processo de impregnação não modificou a estrutura da perovskita. Os Espectros IV e Raman corroboraram com os resultados de DRX, com indicativos da impregnação da perovskita na superfície dos suportes, observados pela presença de bandas referentes ao  $\text{SrCO}_3$  advindo da perovskita, como também pela presença dos modos ativos em 148, 180, 223, 253  $\text{cm}^{-1}$  referentes a perovskita. O sistema SSO/ZS95 apresentou a melhor atividade fotocatalítica, com uma eficiência de 81% de descoloração no tempo de 4 horas, aumentando em cerca de 10 (dez) vezes a eficiência fotocatalítica do  $\text{SrSnO}_3$ , indicando que o uso do suporte catalítico foi eficaz, propiciando a dispersão do estanato (fase ativa).

**Palavras-chave:** Óxidos binários, Perovskita, Método Pechini modificado, Fotocatálise.

Title: Perovskite  $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$  impregnated on  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  based supported applied in the photocatalytic discoloration azo dye

Author: Suelen Alves de Lima Silva

Advisers: Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Iêda Maria Garcia dos Santos

Dr<sup>a</sup>. Danniely de Melo Ribeiro

Perovskite stannates ( $\text{ASnO}_3$ ) are widely studied because they contain interesting features that provide its use as photocatalysts materials. In turn, oxides such as  $\text{SnO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  have used as catalysts or catalyst supports in the degradation of aqueous organic pollutants and photocatalytic processes. Generally, supported materials can be more efficient than bulk photocatalysts, due to better dispersion and generating new active sites. In this work, binary oxides  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  and  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_2$ , where ( $0 \leq x$  and  $y \leq 10\%$  mol) were prepared by solid state reaction. The perovskite  $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$  was prepared by modified Pechini method impregnated on supports synthesized in order to improve catalytic efficiency of the perovskite photodegradation of the Gold Yellow Remazol (RNL) dye. The photocatalysts were characterized by: X-ray Diffraction (XRD) at room temperature and hot-chamber, Infrared (IR), Raman and UV-visible (UV-VIS) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and specific surface area (BET). The XRD results showed that supports were monophasic and that impregnation process does not modified the structure of the perovskite. The IR and Raman spectra corroborate the XRD results, indicative of impregnating the perovskite surface of the supports observed by the presence of bands related to the  $\text{SrCO}_3$  arising from the perovskite, but also by the presence of active modes at 148, 180, 223, 253  $\text{cm}^{-1}$  related to perovskite. The system SSO/ZS95 showed better photocatalytic activity, with an efficiency of 81% discoloration on the time of 4 hours, increasing by about 10 (ten) times the photocatalytic efficiency of  $\text{SrSnO}_3$ , indicating that use of the catalytic support was effective, providing the dispersion of stannate (active phase).

**Keywords:** Binary oxides, Perovskite, modified Pechini method, Photocatalysis.

## ***Lista de Figuras***

|                                                                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Perovskita cúbica ideal $ABO_3$ .....                                                                                                                                                                       | 11 |
| <b>Figura 2.</b> Modelo esquemático do $SrSnO_3$ de estrutura ortorrômbica ( $Pbnm$ ) .....                                                                                                                                  | 13 |
| <b>Figura 3.</b> Desenho esquemático da composição da fase ativa sobre o suporte.....                                                                                                                                        | 15 |
| <b>Figura 4.</b> Estrutura cristalina do $SnO_2$ .....                                                                                                                                                                       | 17 |
| <b>Figura 5.</b> Fases polimórficas do $ZrO_2$ : cúbica, tetragonal e monoclinica .....                                                                                                                                      | 19 |
| <b>Figura 6.</b> Esquema da reação do estado sólido .....                                                                                                                                                                    | 23 |
| <b>Figura 7.</b> Representação esquemática do método Pechini modificado .....                                                                                                                                                | 24 |
| <b>Figura 8.</b> Sistema fechado utilizado nas calcinações .....                                                                                                                                                             | 29 |
| <b>Figura 9.</b> Fluxograma do procedimento da síntese dos suportes catalíticos .....                                                                                                                                        | 30 |
| <b>Figura 10.</b> Procedimento da síntese do $SrSnO_3$ e $SrSnO_3:Cu^{2+}$ .....                                                                                                                                             | 31 |
| <b>Figura 11.</b> Procedimento da impregnação dos estannatos de estrôncio puro e dopado .....                                                                                                                                | 32 |
| <b>Figura 12.</b> Reator Fotocatalítico .....                                                                                                                                                                                | 38 |
| <b>Figura 13.</b> Difratoograma do suporte SZ95 calcinado a $1200^\circ C/6$ h: (a) não compactado e (b) compactado .....                                                                                                    | 42 |
| <b>Figura 14.</b> Difratoograma do suporte SZ90 calcinado a $1200^\circ C/6$ h em diferentes massas .....                                                                                                                    | 43 |
| <b>Figura 15.</b> Difratoogramas do suporte ZS95 em diferentes tempos a $1200^\circ C$ .....                                                                                                                                 | 44 |
| <b>Figura 16.</b> Difratoogramas do suporte ZS95 em diferentes tempos a $1300^\circ C$ .....                                                                                                                                 | 45 |
| <b>Figura 17.</b> Difratoograma do suporte ZS95 em diferentes pressões: (a) $1300^\circ C/6h$ ; (b) $1300^\circ C/12h$ .....                                                                                                 | 46 |
| <b>Figura 18.</b> Difratoograma do suporte ZS90 em diferentes pressões: (a) $1300^\circ C/6h$ ; (b) $1300^\circ C/10h$ .....                                                                                                 | 47 |
| <b>Figura 19.</b> (a) Difratoograma do suporte $SnO_2$ puro e dopado com $ZrO_2$ calcinados a $1200^\circ C/6h$ e (b) deslocamento do pico $26,7^\circ$ do plano (110) .....                                                 | 49 |
| <b>Figura 20.</b> (a) Difratoograma do suporte $ZrO_2$ puro e dopado com $SnO_2$ calcinados a $1300^\circ C/6h$ e (b) deslocamento do pico em $28,2^\circ$ do plano $(\bar{1} 1 1)$ .....                                    | 50 |
| <b>Figura 21.</b> Relação do FWHM com o tamanho de cristalito do suporte ZS95 calcinado a $1300^\circ C$ nos tempos de 6 e 12 h .....                                                                                        | 52 |
| <b>Figura 22.</b> (a) Difratoograma de raios-X do suporte $ZrO_2$ obtido em câmara quente a diferentes temperaturas e (b) Deslocamento do pico em $2\theta = 28.2^\circ$ referente ao plano da m- $ZrO_2$ .....              | 54 |
| <b>Figura 23.</b> (a) Difratoograma de raios-X do suporte ZS95 obtido em câmara quente a diferentes temperaturas e (b) Deslocamento do pico em $2\theta = 28.2^\circ$ referente ao plano $(\bar{1} 1 1)$ da m- $ZrO_2$ ..... | 55 |

## ***Lista de Figuras***

|                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 24.</b> (a) Espectros na região do infravermelho dos suportes $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ ( $x = 0; 5$ e $10\%$ ) e (b) Ampliação da região entre $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .....            | 57 |
| <b>Figura 25.</b> Espectros na região do infravermelho dos suportes $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_2$ ( $x = 0$ e $5\%$ ) .....                                                                                    | 58 |
| <b>Figura 26.</b> Espectros Raman dos suportes (a) $\text{SnO}_2$ , (b) SZ95, (c) SZ90 .....                                                                                                                              | 62 |
| <b>Figura 27.</b> Espectros Raman dos suportes (a) $\text{ZrO}_2$ e (b) ZS95 .....                                                                                                                                        | 64 |
| <b>Figura 28.</b> Espectros de absorção UV-vis dos suportes (a) $\text{SnO}_2$ , SZ95, SZ90 (b) $\text{ZrO}_2$ , ZS95.....                                                                                                | 65 |
| <b>Figura 29.</b> Micrografias do suporte comercial $\text{SnO}_2$ .....                                                                                                                                                  | 67 |
| <b>Figura 30.</b> Micrografias do suporte comercial $\text{ZrO}_2$ .....                                                                                                                                                  | 68 |
| <b>Figura 31.</b> Micrografias do suporte sintetizado SZ90 .....                                                                                                                                                          | 69 |
| <b>Figura 32.</b> Difratogramas de raios-X das fases ativas calcinadas a $800^\circ\text{C} / 4$ horas .....                                                                                                              | 72 |
| <b>Figura 33.</b> Difratogramas de raios-X das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) $\text{SnO}_2$ ; (b) SZ95; (c) SZ90 calcinados a $800^\circ\text{C} / 4$ horas.....                             | 73 |
| <b>Figura 34.</b> Difratogramas de raios-X das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) $\text{ZrO}_2$ e (b) ZS95 calcinados a $800^\circ\text{C} / 4$ horas .....                                      | 74 |
| <b>Figura 35.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho das fases ativas calcinadas a $800^\circ\text{C} / 4$ horas .....                                                                                     | 75 |
| <b>Figura 36.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) $\text{SnO}_2$ ; (b) SZ95; (c) SZ90, calcinados a $800^\circ\text{C} / 4$ horas.....   | 77 |
| <b>Figura 37.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) $\text{ZrO}_2$ ; (b) ZS95, calcinados a $800^\circ\text{C} / 4$ horas.....             | 78 |
| <b>Figura 38.</b> Espectros Raman das fases ativas calcinadas a $800^\circ\text{C} / 4$ horas.....                                                                                                                        | 80 |
| <b>Figura 39.</b> Espectros Raman das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) $\text{SnO}_2$ ; (b) Ampliação da região $100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ calcinados a $800^\circ\text{C} / 4$ horas..... | 81 |
| <b>Figura 40.</b> Espectros Raman das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) SZ95 (b) SZ90 calcinados a $800^\circ\text{C} / 4$ horas.....                                                            | 84 |
| <b>Figura 41.</b> Espectros Raman das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) $\text{ZrO}_2$ e (b) ZS95 calcinados a $800^\circ\text{C} / 4$ horas.....                                                | 85 |
| <b>Figura 42.</b> Espectros de absorção UV-vis das fases ativas calcinadas a $800^\circ\text{C} / 4$ horas.....                                                                                                           | 87 |
| <b>Figura 43.</b> Espectros de absorção UV-vis das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) $\text{SnO}_2$ ; (b) SZ95; (c) SZ90 calcinados a $800^\circ\text{C} / 4$ horas                              | 88 |

## ***Lista de Figuras***

---

|                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 44.</b> Espectros de absorção UV-vis das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) SnO <sub>2</sub> ; (b) SZ95; (c) SZ90 calcinados a 800°C / 4 horas | 89  |
| <b>Figura 45.</b> Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC da fotólise e fases ativas.....                                      | 91  |
| <b>Figura 46.</b> Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre SnO <sub>2</sub> .....               | 92  |
| <b>Figura 47.</b> Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre SZ95.....                            | 93  |
| <b>Figura 48.</b> Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre SZ90.....                            | 94  |
| <b>Figura 49.</b> Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre ZrO <sub>2</sub> .....               | 95  |
| <b>Figura 50.</b> Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre ZS95.....                            | 96  |
| <b>Figura 51.</b> Percentual de descoloração referente à banda de 411 nm do corante Remazol Amarelo Ouro das fases ativas e dos suportes catalíticos .....                       | 99  |
| <b>Figura 52.</b> Percentual de descoloração referente à banda de 411 nm do corante Remazol Amarelo Ouro dos materiais impregnados sobre o SnO <sub>2</sub> , SZ95 e SZ90        | 100 |
| <b>Figura 53.</b> Percentual de descoloração referente à banda de 411 nm do corante Remazol Amarelo Ouro dos materiais impregnados sobre o ZrO <sub>2</sub> e ZS95 .....         | 101 |

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.</b> Perovskitas do tipo $ABO_3$ utilizadas como fotocatalisadores .....                                                         | 12 |
| <b>Tabela 2.</b> Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores .....                                                                  | 27 |
| <b>Tabela 3.</b> Condições utilizadas para a síntese dos suportes .....                                                                      | 28 |
| <b>Tabela 4.</b> Nomenclatura dos catalisadores sintetizados .....                                                                           | 32 |
| <b>Tabela 5.</b> Informações sobre o corante Remazol Amarelo Ouro .....                                                                      | 37 |
| <b>Tabela 6.</b> Parâmetros de rede dos suportes $(Sn_{1-x}Zr_x)O_2$ e $(Zr_{1-y}Sn_y)O_2$ .....                                             | 51 |
| <b>Tabela 7.</b> Frequências exibidas no Raman reportadas pela literatura para o dióxido de estanho de fase tetragonal ( $t-SnO_2$ ) .....   | 59 |
| <b>Tabela 8.</b> Frequências exibidas no Raman reportadas pela literatura para o dióxido de zircônio de fase monoclinica ( $m-ZrO_2$ ) ..... | 60 |
| <b>Tabela 9.</b> Frequências encontradas nos suportes $SnO_2$ , SZ95 e SZ90 .....                                                            | 61 |
| <b>Tabela 10.</b> Frequências encontradas nos suportes $ZrO_2$ e ZS95 .....                                                                  | 63 |
| <b>Tabela 11.</b> Valores da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) dos suportes catalíticos .....   | 70 |
| <b>Tabela 12.</b> Frequências e modos reportados na literatura da perovskita $o-SrSnO_3$ .....                                               | 79 |
| <b>Tabela 13.</b> Frequências encontradas nos catalisadores impregnados sobre $SnO_2$ , SZ95 e SZ90.....                                     | 82 |
| <b>Tabela 14.</b> Frequências encontradas nos catalisadores impregnados sobre $ZrO_2$ e ZS95.....                                            | 86 |

## ***Lista de Abreviaturas e Siglas***

---

**DRX:** Difração de raios-X

***E<sub>g</sub>*:** Energia do Band gap

***e<sup>-</sup>*:** Elétron

**eV:** Elétron-volt

**FWHM:** Largura a meia altura (do inglês Full width at half maximum)

***h<sup>+</sup>*:** Buraco

**IV:** Infravermelho

**POAs:** Processos oxidativos avançados

**RNL:** Remazol amarelo ouro

***S<sub>BET</sub>*:** Área superficial medida pelo método BET a partir de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

**T<sub>c</sub>:** Tamanho médio do cristalito

**UV-Vis:** Ultravioleta Visível



# **CAPÍTULO I**

## **Introdução**

## 1. INTRODUÇÃO

O advento do desenvolvimento tecnológico e industrial, trouxe muitos benefícios para a população numa esfera mundial, por meio da criação de novos processos industriais em áreas como: petroquímica, alimentícia e têxtil. Porém, a herança do desenvolvimento industrial não é apenas benéfica, o descarte desenfreado de produtos químicos no meio ambiente sem o devido tratamento prévio adequado, tem acarretado no aumento da poluição ambiental.

Dentre os produtos químicos mais potentes estão os corantes, descartados em muitos casos pelas indústrias têxteis. Em sua maioria, são corantes do tipo azo, altamente reativos e potencialmente carcinogênicos. Esses poluentes ao serem rejeitados em mananciais, rios ou lagos, provocam o impedimento da luz solar, prejudicando a realização da fotossíntese, reprodução dos organismos vivos presentes nesse habitat, até atingir estações de tratamento de água e contaminar solos.

Alguns tratamentos industriais vêm sendo aplicados no intuito de reduzir a poluição causada por estes agentes, dentre elas está o tratamento biológico, que apesar de ser eficiente na destruição de compostos tóxicos, requer um longo tempo para que o efluente seja mineralizado. Neste âmbito, novos tratamentos, como os processos oxidativos avançados (POAs), têm sido empregados por serem métodos mais rápidos e eficazes.

Os POAs são classificados em processos homogêneos e heterogêneos. A fotocatalise heterogênea é um tipo de POA, e como o próprio nome se refere, é um processo heterogêneo, que consiste na utilização de um semiconductor para a geração de radicais hidroxila que contribuem para a degradação de poluentes orgânicos.

Semicondutores como  $\text{SnO}_2$  (ZHIYONG et al., 2015),  $\text{ZrO}_2$  (POLISETTI; DESHPANDE; MADRAS, 2011), têm sido bastante utilizados, devido aos seus bons resultados na descoloração fotocatalítica de corantes, assim como seus óxidos mistos binários ( $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ ), que apresentam maior eficiência fotocatalítica do que os óxidos simples, devido à geração de novos sítios ativos

---

decorrentes da interação entre os óxidos envolvidos (POURETEDAL; TOFANGSAZI; KESHAVARZ, 2012).

As perovskitas do tipo  $ABO_3$  também têm sido uma forte aliada nesse processo de degradação de corantes (BAC et al., 2016), (LOBO et al., 2015; SALES et al., 2014). No entanto, o uso do  $SrSnO_3$  em processos fotocatalíticos é bastante limitado, tendo em vista a sua baixa área superficial e a sua tendência à sinterização. A solução proposta para minimizar este problema tem sido usar a perovskita como fase ativa, dispersando-a sobre um suporte catalítico (ALIFANTI; FLOREA; PÂRVULESCU, 2007).

Neste trabalho foram estudados os sistemas constituídos pelos suportes catalíticos  $SnO_2-ZrO_2$ , fases ativas  $SrSnO_3$  e  $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-x}$ , e os materiais impregnados (suporte/fase ativa). A descoloração fotocatalítica do azo corante Remazol Amarelo Ouro (RNL) foi avaliada frente a interação decorrente entre a fase ativa e o suporte catalítico, mediante a melhor dispersão desta fase sobre seu respectivo suporte.

# **CAPÍTULO II**

## **Objetivos**



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar os suportes à base de  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  e  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_2$ , onde  $(0 \leq x$  e  $y \leq 10 \text{ \% em mol})$  impregná-los com estanato de estrôncio de estrutura perovskita ( $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-x}$ ), e aplicá-los na descoloração fotocatalítica do azo corante Remazol Amarelo Ouro (RNL).

### 2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar os suportes catalíticos pelo método de reação no estado sólido;
- ❖ Avaliar a influência da substituição parcial do estanho ou zircônio nas propriedades estruturais, morfológicas e texturais dos suportes;
- ❖ Sintetizar as fases ativas  $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-x}$  pelo método Pechini modificado;
- ❖ Impregnar as fases ativas sobre os suportes:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{Zr}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  e  $\text{Zr}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$ ;
- ❖ Avaliar as propriedades físico-químicas das fases ativas, suportes e catalisadores suportados;
- ❖ Avaliar a eficiência fotocatalítica das fases ativas, suportes e materiais suportados.



# **CAPÍTULO III**

## **Fundamentação Teórica**

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Corantes Têxteis**

Os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (azo, antraquinona, ftalocianina) ou do seu método de aplicação (HUNGER, 2003). A molécula do corante é dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra têxtil. Dentre as principais categorias dos corantes, os azocorantes é o maior e mais empregado em indústrias, cerca de 50%, que são caracterizados por conterem a ligação (-N=N-) ligado a sistemas aromáticos (benzeno ou naftaleno) (AJMAL et al., 2014) (KUNZ et al., 2002).

Os corantes sintéticos vêm sendo utilizados em larga escala, o que acarreta na eliminação de efluentes contaminados, advindos sobretudo das indústrias têxteis, fábricas de papel, couro e plásticos, sem o tratamento prévio adequado, poluindo rios, lagos entre outros ecossistemas (WANG et al., 2014). Logo, tornaram-se um grave problema ambiental devido à sua toxicidade, coloração, alto teor de demanda química de oxigênio (DQO), e resistência a agentes químicos, fotoquímicos e degradantes biológicos (LI et al., 2010). Em alguns casos, mesmo em baixas concentrações como 1 ppm (1 mg/L), podem ser detectáveis (GUARATINI; ZANONI, 1999).

Alguns métodos convencionais podem ser utilizados para a degradação de corantes presente em águas residuais. Eles podem ser classificados como métodos físicos (adsorção), métodos biológicos (biodegradação) e métodos químicos (cloração, ozonização) (WANG et al., 2014). Entretanto, devido à alta quantidade de efluentes contaminados, estes métodos são insuficientes para a completa remoção dos poluentes (RAUF; ASHRAF, 2009). Diante dessa problemática, outras metodologias mais eficazes vêm sendo investigadas para eliminação desses poluentes dos leitos aquáticos. Dentre elas estão os processos oxidativos avançados (POAs), sendo eles: Fenton (ALNUAIMI; RAUF; ASHRAF, 2007), foto-Fenton (ALNUAIMI; RAUF; ASHRAF, 2008),

ozonização (MOUSSAVI; MAHMOUDI, 2009) e fotocatalise heterogênea (SEFTEL et al., 2008) (POURETEDAL; TOFANGSAZI; KESHAVARZ, 2012).

Os POAs podem seguir o processo direto que levam a degradação direta com a molécula orgânica, por meio da ação dos pares elétron/buraco (redução/oxidação), e o processo indireto que envolvem a geração de radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) que podem diminuir os níveis de poluentes orgânicos na água e aumentar a sua biodegradabilidade (CHEN; WANG; LU, 2011). Neste âmbito, a fotocatalise heterogênea se destaca como uma técnica promissora na degradação de poluentes, por apresentar baixo custo e possibilitar a mineralização de diversos compostos orgânicos (RAUF; ASHRAF, 2009).

### **3.2 Fotocatalise heterogênea**

A fotocatalise heterogênea é um processo que utiliza uma fonte de radiação UV ou visível, associado a semicondutores, como fotocatalisadores. Comumente, são semicondutores como  $\text{TiO}_2$  (QU et al., 2014),  $\text{ZrO}_2$  (POLISETTI; DESHPANDE; MADRAS, 2011),  $\text{ZnO}$  (UDDIN et al., 2012),  $\text{SnO}_2$  (ZHIYONG et al., 2015), que degradam os poluentes orgânicos em soluções aquosas. Contudo, recentemente os sistemas compostos por  $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  (POURETEDAL; TOFANGSAZI; KESHAVARZ, 2012),  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (KAMBUR; POZAN; BOZ, 2012) (POLISETTI; DESHPANDE; MADRAS, 2011) também têm sido utilizados como fotocatalisadores.

Alguns requisitos são essenciais para que materiais tenham uma alta eficiência fotocatalítica como: (i) baixa taxa de recombinação elétron-buraco e (ii) área superficial (BAC et al., 2016). A recombinação elétron-buraco fotogerados impede a atividade fotocatalítica. Determinados métodos como a combinação de semicondutores, dopagem com metal de transição, modificação na morfologia do material e deposição de metais foram utilizados com a finalidade de combater esse problema (SINHA et al., 2013). Outras estratégias têm sido adotadas para a melhoria da eficiência fotocatalítica como o controle da morfologia do fotocatalisador para aumentar a área superficial e gerar mais sítios ativos (OUYANG et al., 2012).

O mecanismo fotocatalítico pode ser do tipo direto ou indireto. No mecanismo direto, os elétrons/buracos foto gerados podem interagir com as moléculas orgânicas adsorvidos sobre a superfície de um catalisador, conduzindo a formação de uma espécie reativa, em seguida, acarretando na degradação do corante, ou no processo de recombinação.

Em relação ao mecanismo indireto, os elétrons também podem interagir com moléculas receptoras, tais como O<sub>2</sub> adsorvido sobre a superfície ou dissolvido em água, conduzindo assim à formação do radical superóxido. Por sua vez, os buracos foto gerados podem oxidar as espécies como OH<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O, formando radicais livres •OH<sup>-</sup>, que são considerados um agente oxidante forte que reage com a maioria dos corantes têxteis (SALES et al., 2014).

De acordo com a literatura, o mecanismo de reação da descoloração fotocatalítica de um corante acontece conforme descrito a seguir (RAUF; ASHRAF, 2009) (CHEN; WANG; LU, 2011)

Quando o catalisador é exposto a uma radiação UV, elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Como resultado, são formados pares elétrons-buraco.



Estas espécies podem migrar para a superfície catalítica, e participar de reações redox com outras espécies presente na superfície do material. Em muitos casos, a espécie ( $h^{+}$ ) pode reagir facilmente com H<sub>2</sub>O superficial e formar radicais hidroxila (HO•), enquanto a espécie ( $e^{-}$ ) pode reagir com O<sub>2</sub>, produzindo radicais superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>•). Assim teremos:



Os radicais formados podem, em seguida, reagir com o corante em questão, formando outras espécies e, conseqüentemente, promovendo a descoloração do corante:



### 3.2.1 Perovskitas aplicadas em fotocatalise

No ano de 1839, o geólogo Gustav Rose descobriu na montanha Ural o mineral  $CaTiO_3$  e o nomeou como *Perovskita* em homenagem ao mineralogista Lev Alexievich von Perovskite (CHERRAD et al., 2011).

A perovskita cúbica ideal apresenta fórmula geral  $ABO_3$  (Figura 1), sendo A um cátion de maior raio iônico coordenado por doze oxigênios, e B um cátion de raio iônico menor rodeado por seis átomos de oxigênio, em uma coordenação octaédrica (GRABOWSKA, 2015). Os cátions A podem ser monovalentes, bivalentes ou trivalentes, sendo esse sítio normalmente ocupado por íons terras-raras, metais alcalinos ou alcalinos terrosos (ALVES et al., 2013) (AHMED et al., 2012). Podem apresentar várias estruturas cristalinas devido à possibilidade de substituição tanto nos sítios A como B. Por sua vez, estas substituições podem alterar a composição e formar vacâncias catiônicas ou aniônicas, que exercem uma grande influência sobre as estruturas de banda, bem como no comportamento fotocatalítico destes materiais (CHEN et al., 2011).

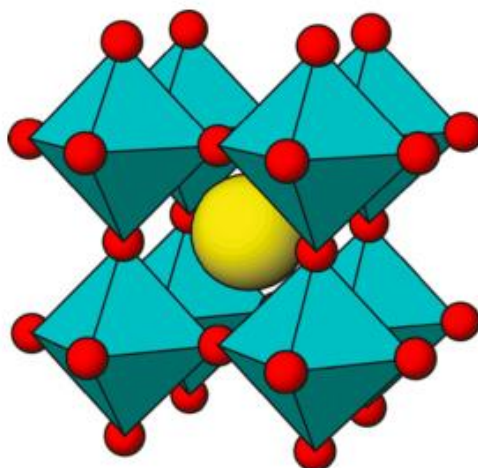


Figura 1. Perovskita cúbica ideal  $ABO_3$  (KUBACKA; FERÁÑDEZ-GARCIA; COLÓN, 2012).

As perovskitas são materiais multifuncionais, promissores na redução de poluentes atmosféricos, em razão da sua excelente estabilidade térmica, excelente propriedade redox, grande versatilidade e baixo custo (ZHANG et al., 2014a). A literatura também reporta que as propriedades catalíticas, magnéticas e elétricas (JAMES; ARAVIND; JAYARAJ, 2013), ópticas (SOLEIMANPOUR; KANJOURI, 2014) (HOPPER et al., 2015), e de superfície desses óxidos podem ser modificadas através da substituição parcial dos cátions do sítio A e/ou de B (LEONTIOU; LADAVOS; POMONIS, 2003) (ZHANG et al., 2013).

Atualmente, óxidos do tipo  $ABO_3$  têm sido empregado em diferentes tipos de processos fotocatalíticos (SHI; GUO, 2012)(OUYANG et al., 2012). Tornou-se atrativo o uso dessas perovskitas como fotocatalisadores devido ao seu *gap*, que permite facilmente a excitação eletrônica sob luz visível ou radiação UV (YANG et al., 2007). As propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes dessas perovskitas, vem sendo investigadas e relacionadas aos processos de transferência eletrônica (ZHANG; TANG; YE, 2006).

Vários trabalhos vêm sendo reportados na literatura sobre perovskitas  $ABO_3$  suportadas e aplicadas em reações de oxidação catalítica (ALIFANTI; FLOREA; PÂRVULESCU, 2007) (XU et al., 2016) (GIROIR-FENDLER et al., 2016).

XU et al. (2016) suportou a perovskita  $\text{LaMnO}_3$  sobre o  $\text{SnO}_2$  e utilizou este material na oxidação e adsorção catalítica de mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ). GIROIR-FENDLER et al. (2016) preparou, pelo método sol-gel, as perovskitas  $\text{LaMnO}_3$  e suportou-as sobre os óxidos  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , e constatou que a interação dessa fase ativa (perovskita) com os suportes (óxidos) influenciou na mobilidade do oxigênio e na atividade catalítica para oxidação do tolueno. Esses catalisadores suportados exibiram taxas maiores de conversão catalítica se comparados à perovskita  $\text{LaMnO}_3$  (catalisador mássico).

Perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  foram impregnadas sobre  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0 - 0.3$ ), e aplicadas na oxidação catalítica de compostos voláteis (COVs). A dispersão dessa perovskita sobre os suportes provocou o aumento da velocidade reacional. Dois fatores influenciaram nesses resultados a saber: (a) maior superfície exposta; (b) composição do suporte que proporciona uma maior mobilidade do oxigênio (ALIFANTI; FLOREA; PÂRVULESCU, 2007).

Com base no nosso conhecimento, não foram encontrados trabalhos empregando  $\text{SrSnO}_3$  suportadas sobre  $\text{SnO}_2\text{--ZrO}_2$  aplicadas na fotodegradação de corantes. Foram localizados na literatura perovskitas em sua forma mássica (Tabela 1).

Tabela 1. Perovskitas do tipo  $\text{ABO}_3$  utilizadas como fotocatalisadores.

| Óxidos sintetizados                                                          | Síntese                 | Corante utilizado       | Referências          |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|
| $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$                                  | Sol-gel                 | Azul de metileno        | (BAC et al., 2016)   |
| $\text{SrTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$                        | Combustão em gel        | Alaranjado de metila    | (CHEN et al., 2011)  |
| $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$<br>( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) | Reação do estado sólido | Remazol Amarelo<br>Ouro | (SALES et al., 2014) |
| $\text{SrSnO}_3\text{:N}$                                                    | Reação do estado sólido | Azul de metileno        | (LOBO et al., 2015)  |
| $\text{BaFeO}_3$                                                             | Combustão               | Alaranjado de metila    | (YANG et al., 2007)  |

### 3.2.1.1 Estanato de Estrôncio - $\text{SrSnO}_3$

O estanato de estrôncio é um semicondutor do tipo-n com um *band gap* em torno de 4.21 eV (AHMED et al., 2012). Exibe uma simetria ortorrômbica com grupo espacial (*Pbnm*) (Figura 2) (LOBO et al., 2015). Nessa estrutura, o cátion  $\text{Sr}^{2+}$  (0.12 nm) está coordenado por 12 oxigênios, enquanto o  $\text{Sn}^{4+}$  (0.069 nm) está numa coordenação octaédrica (DOHNALOVÁ et al., 2014).

Dentre a classe dos estanatos de metais alcalinos terrosos, com estequiometria  $\text{ASnO}_3$ , onde (A = Sr, Ba e Ca), o estanato de estrôncio ( $\text{SrSnO}_3$ ) se destaca por apresentar interessantes propriedades ópticas, elétricas, magnéticas (KOTAN et al., 2013) (CHERRAD et al., 2011) (PRATHIBA; VENKATESH; KUMAR, 2010). Já foi testado em aplicações como pigmentos cerâmicos, materiais fotoluminescentes e fotocatalíticos (DOHNALOVÁ et al., 2014) (ZHANG; TANG; YE, 2006) (BASU et al., 2013) (SALES et al., 2014). A composição pura ou dopada deste estanato também tem sido investigada como sensores de uma série de gases, incluindo CO, hidrocarbonetos (HC),  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (AZAD; SHYAN; YEN, 1999) (J. CERDÀ, , J. ARBIOL, G. DEZANNEAU, R. DÍAZ, 2002).

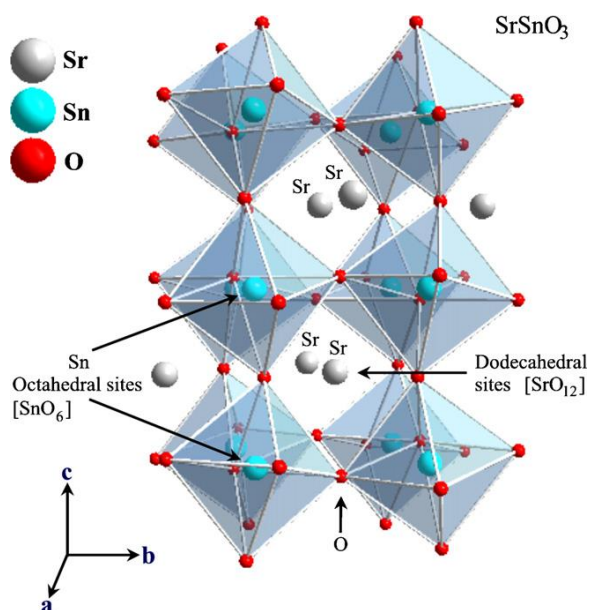


Figura 2. Modelo esquemático do  $\text{SrSnO}_3$  de estrutura ortorrômbica (*Pbnm*) (BOHNEMANN et al., 2009).

De acordo com a literatura, nesse óxido acontece uma transição de fases que envolve as simetrias ortorrômbica, tetragonal e cúbica, que depende do método de síntese e da temperatura utilizada (SANTOS, 2013). A fase ortorrômbica permanece estável entre 24 – 631°C, a tetragonal em 788°C, e sua última transição ocorre em 1021°C (GLERUP; KNIGHT; POULSEN, 2005).

$$(Pbnm \rightarrow Imma \rightarrow I4/mcm \rightarrow Pm\bar{3}m)$$

O SrSnO<sub>3</sub> vem sendo empregado em processos fotocatalíticos. No entanto, de acordo com a literatura seu uso é limitado tendo em vista a sua baixa área superficial e sua tendência a sinterização, onde um conjunto de partículas sob a ação da temperatura transforma-se num corpo denso. Portanto, a solução proposta para utilizar a perovskita como fase ativa é “ampliar” a superfície de contato, dispersando-a sobre um material termicamente estável, ou seja, um suporte catalítico (ALIFANTI; FLOREA; PÂRVULESCU, 2007).

À medida em que ocorre a impregnação (fase + suporte) os sítios ativos que não estavam expostos anteriormente passam a ser disponíveis devido à melhor dispersão dessa fase (perovskita). Logo, o processo de impregnação é importante pelo fato de combinar a eficiência já existente na perovskita e aprimorá-la a partir da conexão com o suporte catalítico (ALIFANTI; FLOREA; PÂRVULESCU, 2007).

Nos últimos anos, o estanato de estrôncio também vem sendo investigado na fotodegradação de corantes (MOSHTAGHI et al., 2016) (SALES et al., 2014) (LOBO et al., 2015), e como fotocatalisador na geração de H<sub>2</sub> (ZHANG; TANG; YE, 2006) (CHEN; YE, 2007) (LEE et al., 2012) (ZHONG et al., 2016).

MOSHTAGHI et al. (2016) prepararam o SrSnO<sub>3</sub> pelo método de co-precipitação e utilizaram na fotodescoloração de corantes monoazo e diazo, Ácido Azul 92 e Ácido Preto 1, respectivamente, na presença da luz visível e UV. Os resultados mostraram 93% de degradação do corante monoazo e 96% para o diazo.

SALES et al. (2014) prepararam o  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ) por reação do estado sólido, e investigou a eficiência fotocatalítica destes estanatos na descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro. Neste trabalho, o autor descreve que o  $\text{SrSnO}_3$  apresentou 38% de descoloração no tempo de 5 horas, e à medida em que aumentou a porcentagem do substituinte, ocorreu o aumento da porcentagem de descoloração, chegando a 74% para o  $\text{BaSnO}_3$ .

LOBO et al. (2015) prepararam o estanato de estrôncio por reação do estado sólido e o submeteram ao tratamento térmico sob  $\text{NH}_3$ . Após o tratamento, avaliaram a influência dessa nitretação na estrutura e na eficiência fotocatalítica do estanato. De acordo com os autores, o  $\text{SrSnO}_3\text{:N}$  apresentou-se 4 vezes mais ativo do que o  $\text{SrSnO}_3$  e o  $\text{TiO}_2$  na descoloração da solução do corante azul de metileno ( $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sob radiação UV.

### 3.3 Suportes Catalíticos

Os catalisadores podem ser divididos, basicamente, em *mássicos* (quando são constituídos exclusivamente pela substância ativa – sendo elas metais ou óxidos metálicos) e *suportados* (quando a espécie ativa é dispersa sobre um determinado suporte), conforme a Figura 3 (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 2007).

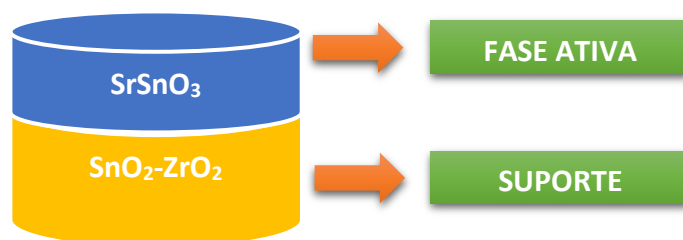


Figura 3. Desenho esquemático da composição da fase ativa sobre o suporte.

Suportes têm como principal função proporcionar estabilidade térmica para o catalisador e dispersar a fase ativa. Caso o suporte apresente uma alta área superficial ele poderá ampliar a quantidade de sítios ativos, por proporcionar o aumento da área superficial. A natureza do suporte influencia na

dispersão de componentes ativos e, portanto, pode interferir na atividade, assim como na estabilidade dos catalisadores (KIM et al., 2016) (LIU et al., 2013).

Dentre os vários materiais usados como suportes catalíticos, estão incluídos: as zeólitas, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (LI et al., 2013), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) (DIAZ et al., 2016), céria ( $\text{CeO}_2$ ) (WANG et al., 2008) e o carvão ativado (DIAZ et al., 2016). Além desses suportes, a literatura reporta que os dióxidos de estanho e zircônio ( $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ ) também têm sido utilizados na sua forma pura e mistura equimolares (RAJU et al., 2012) (KIM et al., 2016).

Basicamente, os suportes catalíticos são utilizados em distintas aplicações, dentre elas, nos processos fotocatalíticos (YUSUF; JIAO, 2012), reações de oxidação de diesel (KIM et al., 2016) e compostos orgânicos voláteis (ALIFANTI; FLOREA; PÂRVULESCU, 2007), desidrogenação oxidativa de n-butano (RAJU et al., 2012) e redução catalítica seletiva de NO (LIU et al., 2013).

A literatura reporta que a eficiência catalítica do  $\text{SnO}_2$  como suporte está diretamente relacionada com a sua estabilidade térmica e química (VIJAYARANGAMUTHU; RATH, 2014). Por outro lado, o  $\text{ZrO}_2$  apresenta características como atividade catalítica e a anfotericidade dos grupos hidroxila em sua superfície hidratada, ou seja, pode comportar-se como ácido ou como uma base (Lewis ou Brønsted-Lowry) dependendo do meio reacional. Estas particularidades contribuem diretamente para a utilização deste óxido como catalisador e/ou suporte catalítico (LOPES et al., 2016).

Os procedimentos frequentemente utilizados para preparação dos catalisadores suportados são a impregnação (SHANG; ZHONG; CAI, 2015), troca iônica, adsorção e deposição-precipitação (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

### 3.3.1 Dióxido de Estanho - $\text{SnO}_2$

O  $\text{SnO}_2$ , também popularmente conhecido como *cassiterita*, exibe um *band-gap* de 3.5 – 4.0 eV a temperatura ambiente (300 K), sendo classificado

---

como um semicondutor do tipo-n (JI et al., 2003). Sua estrutura cristalina é semelhante à simetria do rutilo, pertencente ao sistema tetragonal de corpo centrado ( $a = b \neq c$ ), com grupo espacial ( $P4_2/mnm$ ), e valores teóricos dos parâmetros da célula unitária,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $a = 4,738 \text{ \AA}$  e  $c = 3,187 \text{ \AA}$ , como exibido na figura 4 (DAS; JAYARAMAN, 2014).

Dentre os numerosos óxidos, o dióxido de estanho é um catalisador de apreciável poder oxidativo e redutivo (BATZILL; DIEBOLD, 2005), e tem sido largamente estudado devido a sua alta estabilidade química e térmica, e excelentes propriedades óptica e elétrica como aplicações em células solares, eletrodos, sensores (CHETRI; CHOUDHURY, 2013). Essas características peculiares propiciam seu uso em diversas aplicações (LIU et al., 2014) (XU et al., 2015).

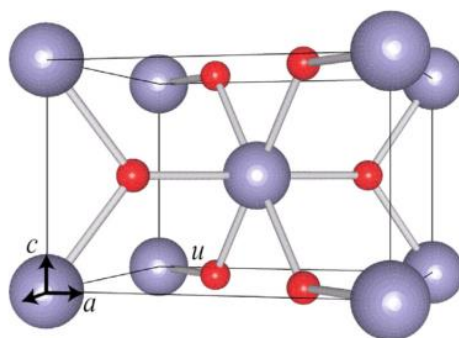


Figura 4. Estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$  (DAS; JAYARAMAN, 2014).

De acordo com YANG et al. (2015), a reatividade da superfície do dióxido de estanho também está atrelada às dopagens e/ou defeitos impostos a esse material. As dopagens vêm sendo reportadas na literatura como uma opção atraente para melhorar a sensibilidade, estabilidade, seletividade.

Diante dessas particularidades, o  $\text{SnO}_2$  tem sido aplicado como fotocatalisador (BHATTACHARJEE; AHMARUZZAMAN, 2015), sensor de gases (LIU et al., 2014), *display* de cristal líquido (ANITHA; LEKSHMY; JOY, 2013), bateria recarregáveis de lítio (WANG et al., 2009), dispositivo optoeletrônicos (AGRAHARI et al., 2015), varistor (MOSQUERA et al., 2007), e para o armazenamento de energia solar (KIM; KWON, 2011).

A literatura reporta que o  $\text{SnO}_2$  vem sendo utilizado como suporte em reações de oxidação catalítica e adsorção de mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ) (XU et al., 2016). Do mesmo modo, é utilizado como suporte em reações de desidrogenação oxidativa (RAJU et al., 2012). Não foram encontrados trabalhos do  $\text{SnO}_2$  como suporte aplicado em fotocatalise.

### 3.3.2 Dióxido de Zircônio - $\text{ZrO}_2$

O  $\text{ZrO}_2$  é um importante óxido multifuncional com *band gap* em torno de 5.5 eV (ANITHA; LEKSHMY; JOY, 2013). Exibe uma ampla variedade de aplicações industriais, e por este motivo, tem atraído bastante atenção da comunidade científica. Seu emprego é estritamente dependente de sua estrutura cristalina e das transformações de fase. Apresenta três polimorfos distintos: a badeleíta, que é encontrada em temperatura ambiente tendo fase monoclinica com grupo espacial ( $P2_1/c$ ), permanecendo termodinamicamente estável a temperaturas inferiores a  $1172^\circ\text{C}$ . Entre  $1172$ - $2347^\circ\text{C}$ , ocorre a transição para a fase intermediária tetragonal ( $P4_2/nmc$ ). Acima de  $2347^\circ\text{C}$ , converte-se para a fase cúbica ( $Fm3m$ ), exibindo uma simetria análoga à estrutura da fluorita (Figura 5). A fase ortorrômbica apresenta estabilidade apenas a altas pressões (DAVAR; LOGHMAN-ESTARKI, 2014) (GALLINO; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2011) (ZAKERI et al., 2014).

Para manter uma estabilidade à temperatura ambiente na t- $\text{ZrO}_2$  e c- $\text{ZrO}_2$ , tem-se incorporado alguns dopantes trivalentes e tetravalentes na rede cristalina da m- $\text{ZrO}_2$  (SHARMA et al., 2014). Além de originar estabilidade a estes sistemas, esses dopantes produzem vacâncias de oxigênio, tornando o material bastante interessante para aplicações catalíticas. A zircônia como suporte ou suportada com metais tem ganhado destaque devido a sua atividade catalítica (KIM et al., 2016) (WANG et al., 2013).

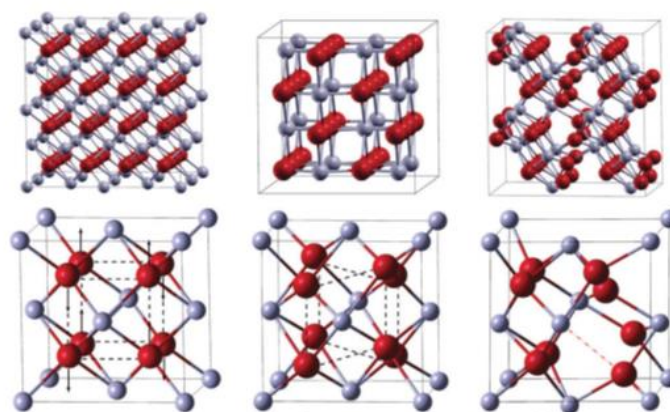


Figura 5. Fases polimórficas do  $\text{ZrO}_2$ : cúbica, tetragonal e monoclinica, respectivamente. Esferas vermelhas escuras são os átomos de O e esferas cinza-claros átomos de Zr (GALLINO; DI VALENTIN; PACCHIONI, 2011).

Devido às suas propriedades ópticas e elétricas específicas, este óxido metálico vem sendo aproveitado em dispositivos ópticos transparentes, eletrodos, sensores de oxigênio, catalisadores e materiais cerâmicos avançados (DAVAR; LOGHMAN-ESTARKI, 2014), bem como no ramo de revestimentos (DI GIROLAMO et al., 2015), células de combustível (SOMEKAWA et al., 2015), na biomedicina como componente para restaurações dentárias (FORNABAIO et al., 2015) (ANUSHA THAMPI et al., 2014) (KIM; KIM, 2014), fotocatalise (QU et al., 2014) e suporte catalítico em reações de desidrogenação oxidativa (ODH) de n-butano (RAJU et al., 2012). Como suporte, o  $\text{ZrO}_2$  também foi empregado na degradação fotocatalítica do corante Naftol azul preto (NBB) (JIANG et al., 2004).

### 3.3.3 Óxidos binários

Óxidos mistos são produzidos pela mistura de dois ou mais óxidos, sendo do tipo binário (HAN; PARK; LEE, 2009) (REDDY; KHAN, 2005) ou ternário (CASTAÑO; MOLINA; MORENO, 2013) (TU et al., 2015), respectivamente. Essa combinação pode acarretar na formação de compostos mais estáveis e, assim, conduzir a formação de propriedades físico-químicas diferentes ressaltando o comportamento catalítico individual de cada

componente (LIU et al., 2013). A literatura reporta que a eficiência dos óxidos ternários é maior do que os binários, indicando que a eficiência não depende simplesmente da razão molar, mas também das características estruturais e morfológicas de cada óxido envolvido (MORETTI et al., 2015).

De acordo com a literatura, quando uma pequena quantidade de um determinado óxido é incorporada na rede de outro óxido, ocasiona a geração de novos sítios ácidos provocada pelo excesso de carga negativa ou positiva (REDDY; KHAN, 2005).

A composição destes óxidos geralmente apresenta a mistura de  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CuO$ . Atualmente, vem sendo investigadas as propriedades físico-químicas desses óxidos, além de métodos de preparação, propriedades estruturais e texturais como: estabilidade térmica, área superficial e tamanho de cristalito (LIU et al., 2010), assim como estudos sobre as atividades catalíticas, capacidades de adsorção e redução de gases poluentes (YAO et al., 2014) (YAO et al., 2013a) (YAO et al., 2013b) (ZHANG et al., 2010) (LIU et al., 2010), sensores de gases (JI; LIU; WANG, 2010) e participação em processos fotocatalíticos (POLISETTI; DESHPANDE; MADRAS, 2011) (POURETEDAL; TOFANGSAZI; KESHAVARZ, 2012) (JEYASUBRAMANIAN; HIKKU; SIVASHAKTHI, 2016) (WANG et al., 2014).

Os óxidos binários têm sido analisados devido suas propriedades catalíticas frente a compostos orgânicos, sobretudo nas reações de degradação para remediação ambiental (KAMBUR; POZAN; BOZ, 2012). Comumente, fotocatalisadores formados por óxidos mistos são mais eficientes do que os óxidos simples. Isto acontece devido à geração de novos sítios ativos decorrentes da interação entre os óxidos envolvidos (POURETEDAL; TOFANGSAZI; KESHAVARZ, 2012).

### **3.4 Métodos de Síntese**

Diferentes métodos de síntese podem ser empregados para o preparo de óxidos binários dentre eles estão: reação do estado sólido (REDDY; KHAN, 2005), co-precipitação (HAN et al., 2006) (HAN; PARK; LEE, 2009); hidrotermal

---

(KIM; MYEONG; IHM, 2009); sol-gel (POURETEDAL; TOFANGSAZI; KESHAVERZ, 2012) (GIONCO et al., 2013) (TU et al., 2015), autocombustão (CASTAÑO; MOLINA; MORENO, 2013) e solvotermal (MINIAJLUK et al., 2015). O método de síntese desempenha um papel essencial na concepção dos catalisadores, porque as propriedades texturais, estruturais e catalíticas dos óxidos podem ser modificadas (CASTAÑO; MOLINA; MORENO, 2013).

DHAGE et al. (2006), HAN et al. (2006) e BURRI et al. (2008) preparam o óxido binário  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  pelo método de co-precipitação. A literatura também reporta a síntese de filmes à base de  $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$  (ANITHA; LEKSHMY; JOY, 2013) (JI; LIU; WANG, 2010) (LAKSHMI et al., 2011). Não foram encontrados trabalhos sobre a síntese  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  por reação do estado sólido.

Por sua vez, a síntese do  $\text{SrSnO}_3$  tem sido descrita na literatura por diversos métodos, tais como: reação do estado sólido (SALES et al., 2014) (LOBO et al., 2015), micro emulsão (AHMED et al., 2012), combustão e co-precipitação (WANG et al., 2007), calcinação assistida por micro-ondas (BOHNEMANN et al., 2009).

No presente trabalho, os suportes catalíticos foram preparados pela reação do estado sólido, e o estanato de estrôncio (fase ativa) pelo método Pechini modificado.

#### **3.4.1 Reação do Estado Sólido**

A reação do estado sólido, é comumente conhecida como a mistura mecânica e estequiométrica de dois ou mais de óxidos e/ou carbonatos, com o auxílio de almofariz e moinhos, dentre eles: moinho de bolas (BLAKELY et al., 2013), moinho de alta energia (TAN; CAO; ZHU, 2000), planetário (ZHANG et al., 2014b), vibratório, e posterior tratamento térmico a altas temperaturas para permitir a interdifusão dos cátions. Essas altas temperaturas de calcinação são empregadas também devido à estabilidade térmica de óxidos usados nesse tipo de reação (KAKIHANA, 1996).

A mistura pode ser preparada de duas formas distintas: homogeneizando em almofariz ou homogeneizando e moendo em moinho de

bolas. A homogeneização em almofariz acontece apenas se o reagente utilizado contiver pequenos grãos de pó, facilitando a mistura. Na segunda forma, apesar de ser o procedimento mais demorado, é possível obter pequenos grãos do material e uma melhor homogeneização (VALÉRIO; SILVA; MACEDO, 2015).

É importante salientar que para o emprego deste tipo de síntese deve-se levar em consideração alguns parâmetros como: (a) escolha apropriada dos materiais para definição da composição, considerando que a área superficial está diretamente ligada à sua reatividade; (b) pesagem correta do material para conservação da estequiometria; (c) homogeneização dos materiais em almofariz e/ou em moinho; (d) compactação; (e) tratamento térmico frequentemente em altas temperaturas (ANDRADE, 2012).

Essa metodologia apresenta algumas vantagens por ser de fácil execução, por utilizar reagentes de baixo custo e pouco reativos, além de produzir altos rendimentos. Porém, como todo método de síntese também apresenta suas desvantagens, como a possibilidade de contaminação com as esferas de moagem, altas temperaturas de calcinação, baixa difusão (VALÉRIO; SILVA; MACEDO, 2015).

Por causa da interdifusão catiônica caracterizada pela cinética reacional lenta, deve-se manter a atenção redobrada ao grau de mistura e ao tamanho das partículas. A reação inicial é imediata, porque contém um curto caminho de reação (contato superficial). À medida que os íons vão percorrendo distâncias maiores, a reação se torna mais lenta, devido à baixa mobilidade catiônica, podendo formar fases secundárias, tornando necessária várias moagens e/ou tratamentos térmicos para obtenção de uma única fase (Figura 6) (KAKIHANA, 1996).

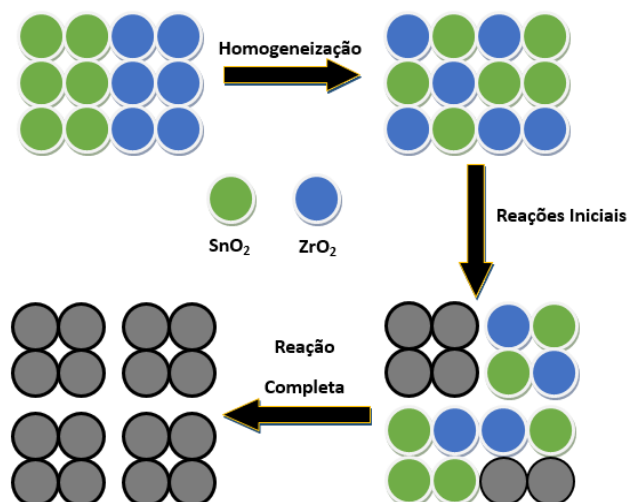


Figura 6. Esquema da reação do estado sólido. Adaptado de ANDRADE (2012).

### 3.4.2 Método Pechini modificado

O método Pechini foi originalmente desenvolvido para preparação de pós de óxidos multicomponentes, mais especificamente, materiais dielétricos com estequiometria controlada. A princípio, este método utilizava precursores como óxidos, hidróxidos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos terrosos. Esta metodologia foi desenvolvida por Maggio Pechini, para a preparação de titanatos e niobatos, sendo popularizado por H. Anderson, que originalmente aplicou o método para obter pós de perovskita (PECHINI; ADAMS, 1967). Esta síntese já foi aplicada em mais de 100 misturas de óxidos diferentes.

O método Pechini modificado é uma derivação do método Pechini e consiste na formação de um quelato entre os cátions metálicos e um ácido hidroxicarboxílico. Posteriormente, este quelato é polimerizado utilizando um álcool polihidroxílico, o qual leva à formação de um poliéster, que contém, na sua estrutura, complexos de íons metálicos homogeneamente distribuídos.

Geralmente, o ácido cítrico é usado como agente quelante, porém há também o uso de outros ácidos como o láctico e o tartárico. Estes ácidos carboxílicos, ou seja, que apresentam em sua estrutura um grupo  $\text{COOH}$ , são hábeis em formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions. Por sua

vez, o etilenoglicol, sendo um álcool polihidróxido, ou seja, que contém mais de uma hidroxila na sua estrutura, atua como agente polimerizante desta reação.

A reação de condensação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, representada na Figura 7, ocorre por volta de 100°C.

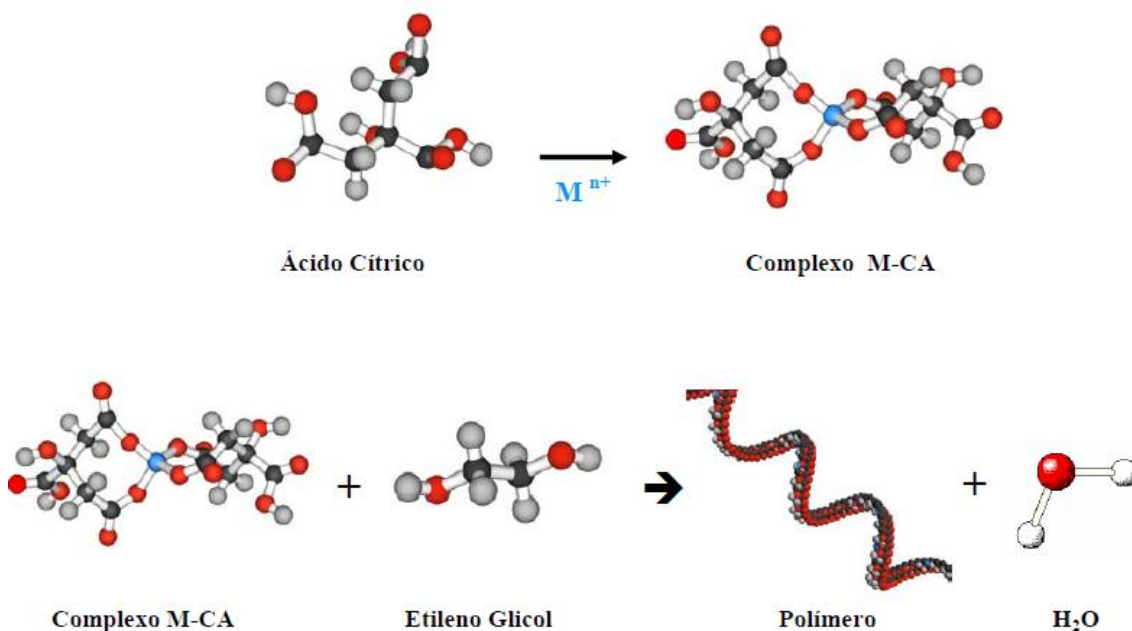


Figura 7. Representação esquemática do método Pechini modificado (XAVIER, 2006) (ZAMPIERI et al., 2006).

Em seguida, a resina obtida é calcinada inicialmente à temperatura de aproximadamente 300°C, formando o que é denominado de pó precursor (MELO et al., 2007). Em uma segunda etapa de tratamento térmico, o pó precursor é aquecido em atmosfera oxidante, para a remoção da matéria orgânica. Esse tratamento térmico ocorre na temperatura adequada à obtenção da fase com o grau de ordem desejado.

As principais vantagens que este tipo de síntese apresenta são: a homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular; o controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas; baixo custo, uma vez que os reagentes usados em maior quantidade são relativamente baratos (ALVES et al., 2013); a

flexibilidade, sendo empregado na obtenção de diversos óxidos, e a reprodutibilidade quando comparados aos métodos tradicionais.

De acordo com LEITE et al. (1995), a sua desvantagem é causada pela larga quantidade de perda de massa ou decomposição do material orgânico, que pode acarretar um aquecimento adicional levando à formação de fortes aglomerados parcialmente sinterizados.

A estrutura e propriedades do estanato de estrôncio puro e dopado obtido pelo método Pechini modificado vem sendo vastamente estudada por nosso grupo de pesquisa (NASCIMENTO, 2007) (ALVES, 2007) (RIBEIRO, 2011) (SOUZA, 2012) (SANTOS, 2013) (TEXEIRA, 2015). No presente trabalho foi utilizado este método para o preparo das fases ativas  $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$  que faz parte da composição dos sistemas catalíticos.

# **CAPÍTULO IV**

## **Metodología**



## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Obtenção dos fotocatalisadores

Neste item, será apresentado o procedimento experimental para a obtenção dos óxidos mistos  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  e  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_2$ , em que ( $0 \leq x$  e  $y \leq 10$  % em mol) pela reação do estado sólido, e para as perovskitas  $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{Sr}_{0,9}\text{Sn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-x}$  pelo método Pechini modificado. Também é apresentado, o procedimento da impregnação da fase ativa (perovskita) no suporte (óxido misto).

#### 4.1.1 Reagentes utilizados para o preparo dos catalisadores

Os precursores empregados nas sínteses dos suportes e da fase ativa (perovskitas) estão listados na Tabela 2, com suas respectivas informações técnicas e químicas.

Tabela 2. Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

| Reagentes                  | Fórmula Química                                           | Massa Molar<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) | Pureza<br>(%) | Fornecedor    |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------|---------------|
| Dióxido de estanho         | $\text{SnO}_2$                                            | 150,7                                 | 99,0          | Cesbra        |
| Dióxido de zircônio        | $\text{ZrO}_2$                                            | 123,2                                 | 99,0          | Sigma Aldrich |
| Ácido cítrico              | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 192,1                                 | 99,5          | Cargill       |
| Estanho metálico           | $\text{Sn}^0$                                             | 118,7                                 | 99,5          | Vetec         |
| Hidróxido de amônio        | $\text{NH}_4\text{OH}$                                    | 35,0                                  | 99,0          | Vetec         |
| Nitrato de cobre hidratado | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$    | 232,6                                 | 98,0          | Alfa          |
| Nitrato de estrôncio       | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$                                | 211,6                                 | 99,0          | Vetec         |
| Ácido nítrico              | $\text{HNO}_3$                                            | 63,0                                  | 65,0          | Moderna       |
| Etilenoglicol              | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$                          | 62,1                                  | 99,5          | Moderna       |

#### 4.1.2 Obtenção dos suportes catalíticos

##### 4.1.2.1 Otimização da síntese dos suportes

Inicialmente, quatro fatores foram avaliados para a obtenção dos suportes com a estrutura desejada, empregando a reação do estado sólido: pressão (compactação), massa utilizada no preparo das pastilhas, temperatura e tempo do tratamento térmico. Este estudo teve como finalidade avaliar a formação da fase e a cristalinidade dos suportes.

Tabela 3. Condições utilizadas para a síntese dos suportes.

| Fatores                   | Condições       |
|---------------------------|-----------------|
| Pressão fornecida         | 20, 60, 100 kgf |
| Massa                     | 0,5 e 0,7 g     |
| Temperatura de calcinação | 1200 e 1300°C   |
| Tempo de calcinação       | 6, 10, 12, 15 h |

As temperaturas utilizadas para as calcinações (1200 e 1300°C) foram escolhidas com base no diagrama de fase reportado na literatura (GAILLARD-ALLEMAND et al., 2002). Estes autores prepararam misturas equimolares do SnO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, e estudaram o diagrama de fase SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> na faixa de temperatura de 1230-1750°C.

Para evitar a volatilização do SnO<sub>2</sub> (Eq. 7), foi tomada a precaução de fechar o sistema de calcinação interligando dois cadinhos com alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), conforme apresentado na Figura 8.





Figura 8. Sistema fechado utilizado nas calcinações.

#### 4.1.2.2 Síntese dos suportes catalíticos

Após a otimização da síntese, os suportes  $\text{Sn}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_2$ ;  $\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ ;  $\text{Zr}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  e  $\text{Zr}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  foram preparados. Inicialmente, o dióxido de estanho e dióxido de zircônio, medidos estequiometricamente, foram macerados e homogeneizados em almofariz, logo em seguida, moídos num moinho de alta energia (tipo atritor PE-075 - Netzsch) em meio alcóolico (~80 mL) durante 4 horas, a uma velocidade de 500 rpm. A proporção de bolas utilizadas para moagem em dois diferentes diâmetros foi de (1:1). A cada 30 minutos, era adicionado álcool para que o meio sempre se mantivesse úmido. Com o término da moagem, o material foi separado das bolas por meio de uma peneira de 60 mesh e transferido para um recipiente onde foi submetido a secagem em estufa (~60°C) até a completa evaporação alcóolica. Após a secagem, o material foi desaglomerado, macerado, peneirado em 200 mesh e 0,5 g de amostra foi submetido à formação de uma pastilha (compactação a 20 kgf). Subsequente a esta etapa, a pastilha foi calcinada num forno de queima rápida a 1200 e 1300°C por 6, 10, 12 e 15 horas (Figura 9). Posteriormente, as pastilhas foram desaglomeradas, maceradas, peneiradas e foram submetidos a todas as caracterizações estruturais, texturais e morfológicas. São elas: difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IR), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do UV-visível (UV-Vis), área superficial específica (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV).

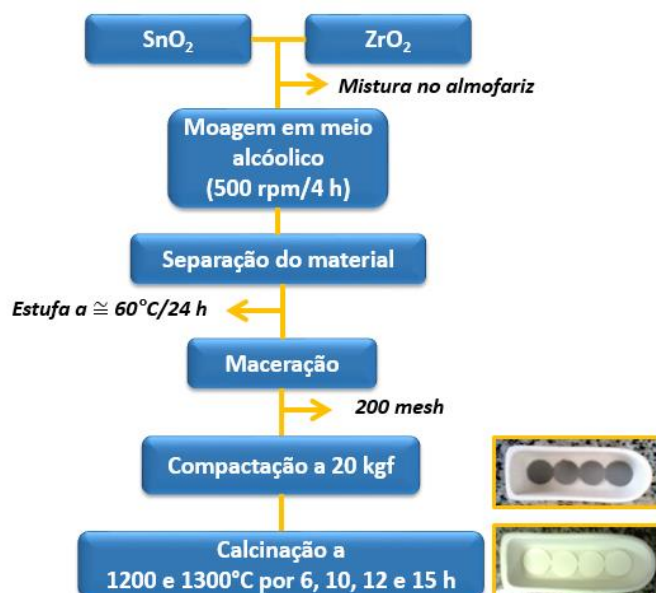


Figura 9. Fluxograma do procedimento da síntese dos suportes catalíticos.

#### 4.1.3 Síntese da fase ativa ( $\text{SrSnO}_3$ e $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$ )

Primeiramente, foi preparado o citrato de estanho. Em um béquer parcialmente imerso em recipiente contendo bastante gelo a uma temperatura de aproximadamente  $0^\circ\text{C}$ , foi adicionado o estanho metálico ( $\text{Sn}^0$ ) a uma solução aquosa de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  a  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ ), que permaneceu sob agitação constante até completa dissolução do estanho. Em seguida, foi retirado do banho de gelo e aquecido no agitador magnético até  $60^\circ\text{C}$ , quando foi acrescentado o ácido cítrico. Com a finalidade de ajustar o pH da solução em aproximadamente (3,0) foi acrescentado o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Em um béquer contendo etilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) foi adicionado o ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) e com sua completa dissolução foi acrescentado o nitrato de estrôncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), sendo esta solução reservada. No caso do sistema dopado com cobre, houve o preparo da solução do citrato de cobre - da mesma maneira - em um béquer foi acrescentado o ácido cítrico ao etilenoglicol, e após a sua completa dissolução, foi adicionado o nitrato de cobre hidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ). A proporção molar entre o ácido cítrico/metal foi de (3:1) e a proporção em massa de ácido cítrico/etilenoglicol foi de (60:40), correspondente a cada metal.

Em seguida, foi acrescentado à solução, o etilenoglicol referente ao estanho metálico, e a temperatura foi elevada entre 90 - 100°C para promover a polimerização do material, a redução do volume inicial, e a formação da resina polimérica. O procedimento da síntese do  $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$  está disposto na Figura 10.

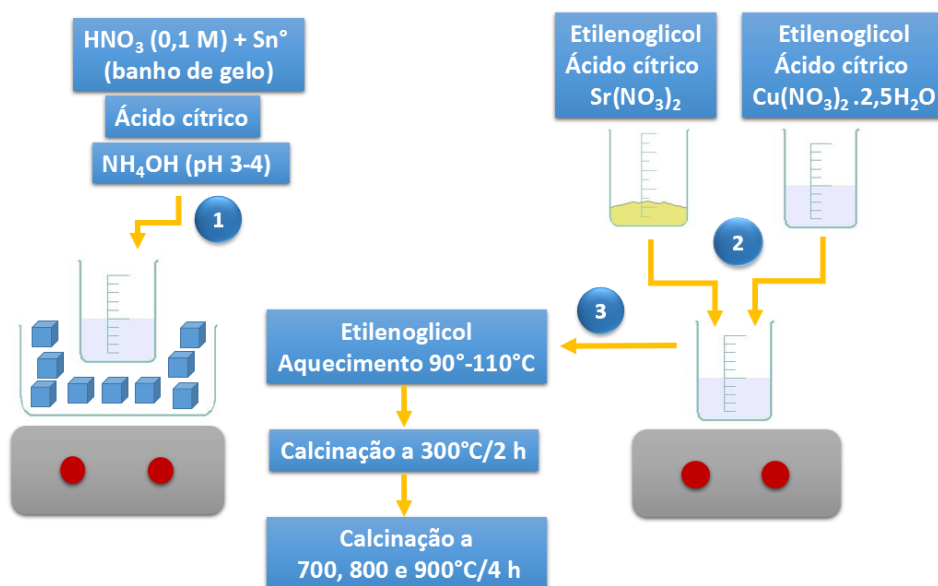


Figura 10. Procedimento da síntese do  $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$ .

#### 4.1.4 Impregnação da fase ativa no suporte (Perovskita/suporte)

Neste procedimento foram utilizados dois suportes catalíticos comerciais: o dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) e dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ). Além desses dois óxidos comerciais, foram sintetizados os óxidos mistos:  $\text{Sn}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_2$ ;  $\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ ;  $\text{Zr}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  e  $\text{Zr}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$ . O método de obtenção dos catalisadores suportados foi realizado pela adição do suporte catalítico à resina polimérica (fase ativa) que foi descrita anteriormente. Em um balão de fundo redondo foram adicionados a resina polimérica (~50 mL) e o suporte (4,5 g), sendo a proporção em massa de 10% da fase ativa em relação ao suporte. A massa utilizada de suporte no processo de impregnação, foi estimada com base num trabalho realizado anteriormente no nosso grupo de pesquisa (SANTOS, 2013). A suspensão (fase ativa/suporte) foi submetida a uma homogeneização em um rota evaporador acoplado a um banho em ultrassom

por 2 h, com o objetivo de dispersar uniformemente essa mistura. Em seguida, foi submetido à evaporação no rota evaporador, até a redução parcial do solvente. Posteriormente, a amostra foi retirada do balão e colocada em estufa para a finalização da secagem e obtenção do catalisador suportado. O catalisador, após a secagem, foi desaglomerado, calcinado a 800°C por 4 h em atmosfera de ar para a cristalização da fase ativa (perovskita) sobre o suporte. Após o tratamento térmico, foi novamente desaglomerado e peneirado em 200 mesh. Enfim, o catalisador suportado foi caracterizado por DRX, IR, Raman, UV-Vis e realizado os testes fotocatalíticos, como mostrado na Figura 11.

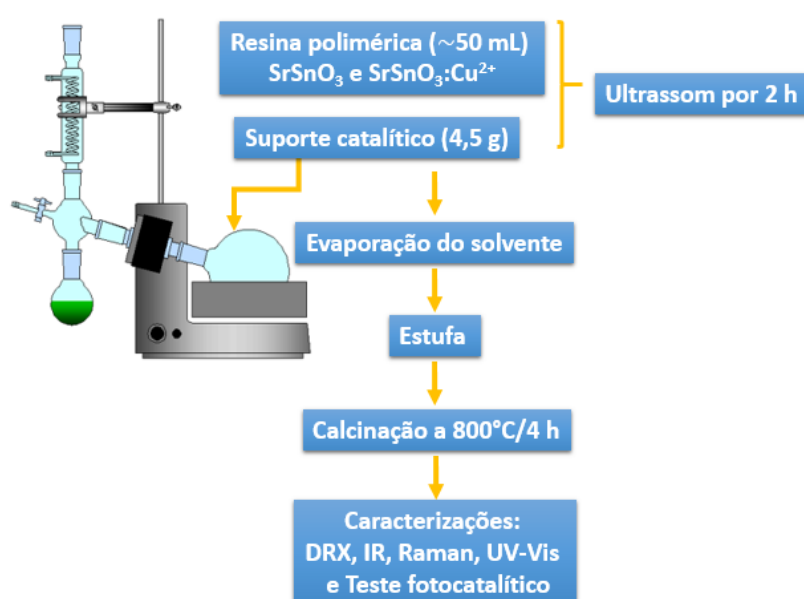


Figura 11. Procedimento da impregnação dos estannatos de estrôncio puro e dopado.

A seguir, a tabela 4 mostra a nomenclatura utilizada para os catalisadores sintetizados no respectivo trabalho.

Tabela 4. Nomenclatura dos catalisadores sintetizados.

| Catalisadores                                 | Representação Estequiométrica                        | Nomenclatura Utilizada |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------|
| Dióxido de Estanho                            | SnO <sub>2</sub>                                     | SnO <sub>2</sub>       |
| Dióxido de Zircônio                           | ZrO <sub>2</sub>                                     | ZrO <sub>2</sub>       |
| Dióxido de estanho dopado com 5% de zircônia  | Sn <sub>0,95</sub> Zr <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub> | SZ95                   |
| Dióxido de estanho dopado com 10% de zircônia | Sn <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>   | SZ90                   |
| Dióxido de zircônio dopado com 5% de estanho  | Zr <sub>0,95</sub> Sn <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub> | ZS95                   |

|                                                                    |                                         |               |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------|
| Dióxido de zircônio dopado com 10% de estanho                      | $Zr_{0,9}Sn_{0,1}O_2$                   | ZS90          |
| Estanato de Estrôncio                                              | $SrSnO_3$                               | SSO           |
| Estanato de Estrôncio dopado com cobre (deficiência de $Sr^{2+}$ ) | $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-x}$       | SSCO          |
| Estanato de Estrôncio puro impregnado sobre $SnO_2$                | $SrSnO_3/SnO_2$                         | SSO/ $SnO_2$  |
| Estanato de Estrôncio puro impregnado sobre $ZrO_2$                | $SrSnO_3/ZrO_2$                         | SSO/ $ZrO_2$  |
| Estanato de Estrôncio puro impregnado sobre SZ95                   | $SrSnO_3/SZ95$                          | SSO/SZ95      |
| Estanato de Estrôncio puro impregnado sobre SZ90                   | $SrSnO_3/SZ90$                          | SSO/SZ90      |
| Estanato de Estrôncio puro impregnado sobre ZS95                   | $SrSnO_3/ZS95$                          | SSO/ZS95      |
| Estanato de Estrôncio dopado com cobre impregnado em $SnO_2$       | $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-x}/SnO_2$ | SSCO/ $SnO_2$ |
| Estanato de Estrôncio dopado com cobre impregnado em $ZrO_2$       | $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-x}/ZrO_2$ | SSCO/ $ZrO_2$ |
| Estanato de Estrôncio dopado com cobre impregnado em SZ95          | $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-x}/SZ95$  | SSCO/SZ95     |
| Estanato de Estrôncio dopado com cobre impregnado em SZ90          | $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-x}/SZ90$  | SSCO/SZ90     |
| Estanato de Estrôncio dopado com cobre impregnado em ZS95          | $Sr_{0,9}Sn_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-x}/ZS95$  | SSCO/ZS95     |

#### 4.1.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

##### 4.1.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os dados de difração de raios-X (DRX) foram obtidos pelo método do pó, coletados em um Difratorômetro da marca Shimadzu, modelo LabX XRD-6000, na faixa de  $2\theta = 10 - 80^\circ$ , com um passo de  $0,03^\circ$  e tempo de contagem de 2,0 s por passo, utilizando o  $K\alpha$  de cobre ( $k\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ) como fonte de radiação monocromatizada com uso de filtro  $K\beta$ .

Por meio desta técnica, foi possível obter informações sobre as fases cristalinas do material, além do tamanho de cristalito, largura a meia altura (FWHM) e os parâmetros de rede. Os resultados foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS.

Também foi realizada a difração de raios-X (DRX) em câmara quente obtidos no mesmo equipamento, pelo método do pó, na faixa de  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ , com um passo de  $10^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento  $2^\circ\text{C}$  por minuto. Este sistema consiste em um forno especial de aquecimento da amostra e controlador de temperatura, é utilizado para estudar a influência do calor na estrutura cristalina. A atmosfera deste forno, em vácuo, ar, pode ser aquecida até  $1500^\circ\text{C}$ , ou ainda, se utilizar um gás inerte como  $N_2$  poderá ser aquecido até  $1200^\circ\text{C}$  durante a medição (SHIMADZU, 2016). O porta amostra é constituído

de cerâmica mulita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) apropriada para aplicações com necessidade de alto choque térmico e temperaturas até  $1600^\circ\text{C}$  para uso em fornalhas, aquecedores, isolamentos térmicos, aplicações sujeitas a desgaste e em áreas resistentes à corrosão (Site *Earth Water Fire*, 2016).

A faixa de temperatura utilizada foi de  $1050\text{-}1300^\circ\text{C}$ , e para cada leitura da amostra o equipamento manteve um intervalo de 54 minutos. Todas as condições utilizadas nessa análise foram baseadas em um trabalho reportado na literatura (GAILLARD-ALLEMAND et al., 2002).

#### ❖ Parâmetros de Rede

Os cálculos de parâmetros de rede foram realizados utilizando o programa *Rede 93*, desenvolvido na UNESP - Araraquara, que se fundamenta no método dos mínimos quadrados.

Os parâmetros de rede dos suportes catalíticos SZ95 e SZ90 foram calculados utilizando os valores teóricos da ficha JCPDS 041-1445, referente à cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), utilizando os planos  $hkl$  (110), (101), (200), (211), (301) de simetria tetragonal. Já para o suporte ZS95 foi calculado utilizando os valores da ficha JCPDS 00-037-1484, referente à zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) utilizando os planos  $(\bar{1}11)$ , (111), (002), (200), (022) da simetria monoclinica.

#### ❖ Volume da célula unitária

O volume da célula unitária foi calculado utilizando os dados obtidos dos parâmetros de rede.

Para os suportes SZ95 e SZ90 de simetria tetragonal, onde:  $a = b \neq c$  sendo  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , e para o suporte ZS95 de simetria monoclinica, onde:  $a \neq b \neq c$  sendo  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta \neq 90^\circ$ , foi utilizada a equação 8:

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta \quad (8)$$

Onde:

V = o volume da célula ( $\text{\AA}^3$ );

a, b e c = parâmetros de rede (Å).

#### ❖ Tamanho Médio do Cristalito

A partir da equação de Scherrer (equação 10) foram calculados os valores do tamanho médio do cristalito, usando o pico de maior intensidade relacionado ao plano (111) para os suportes SnO<sub>2</sub>, SZ90 e SZ95 e (111) para o ZrO<sub>2</sub> e ZS95:

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

Onde:

$T_C$  = tamanho médio do cristalito;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética, CuK $\alpha$ ;

$\theta$  = ângulo de difração;

$\beta$  = largura da meia altura do pico de difração (ver equação 10).

$$\beta^2 = (\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2) \quad (10)$$

Sendo:

$\beta_{exp}$  = largura a meia altura experimental do pico da amostra a ser analisada;

$\beta_{ins}$  = largura a meia altura instrumental de um padrão com tamanho de partícula (~10  $\mu$ m).

#### 4.1.5.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho dos fotocatalisadores foram obtidos no modo transmitância na região de 400-2000 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram prensadas, e analisadas num espectrofotômetro de marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com o objetivo de avaliar os modos vibracionais referentes às ligações presentes na estrutura do material. Nas análises em KBr, foi misturada e homogeneizada 1 mg da amostra a 99 mg do brometo de potássio num

almofariz de ágata. Esta mistura foi compactada numa prensa hidráulica a 80 kgf para a formação de uma pastilha.

#### **4.1.5.3 Espectroscopia Raman**

As análises de Raman foram feitas com a finalidade de identificar os modos vibracionais ativos nesta técnica, referentes às ligações da estrutura dos catalisadores. Os espectros foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Micro-Raman InVia da marca Renishaw com laser de Ar e potência de 20 mW, comprimento de onda de 514 nm, e utilizando lente objetiva de 50x. A varredura foi feita no intervalo de 100-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.1.5.4 Espectroscopia de Absorção no UV-Visível (UV-Vis)**

As análises de UV-Vis permitiram a obtenção dos valores de *gap* dos catalisadores e foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV-2550, no modo reflectância, no intervalo de 190-900 nm. A partir das curvas de absorbância, foram obtidos os valores de *gap*, segundo o método de *Wood e Tauc* (WOOD; TAUC, 1972) .

#### **4.1.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Com o objetivo de avaliar a morfologia do material, foram feitas caracterizações por MEV. Os pós foram dispersos em acetona com auxílio do ultrassom, e por sua vez depositados sobre o substrato de silício e colocado no porta amostras. As imagens foram adquiridas através de um microscópio da marca ZEISS e modelo LEO 1430 do Laboratório de Solidificação Rápida – CT/UFPB.

#### 4.1.5.6 Área Superficial Específica (Método BET)

As medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para a determinação da área superficial foram calculadas pelo método de BET, proposto em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

A degaseificação do material foi realizada a 200°C durante 2 horas sob fluxo de N<sub>2</sub>. As análises foram realizadas num equipamento da marca Bel Japan de modelo Belsorp II-Mini.

O diâmetro da partícula foi calculado a partir dos valores de área superficial específica (S<sub>BET</sub>), usando a equação abaixo:

$$D_P = \frac{6}{\rho_T S_{BET}} \quad (11)$$

Onde:

D<sub>P</sub> = diâmetro médio da partícula;

S<sub>BET</sub> = área superficial específica;

ρ<sub>T</sub> = densidade teórica.

#### 4.2 Testes fotocatalíticos

O corante têxtil do tipo azo Remazol Amarelo Ouro (RNL) foi empregado nos testes fotocatalíticos, tendo sido fornecido pela empresa *DyStar*.

Tabela 5. Informações sobre o corante Remazol Amarelo Ouro (LIMA, 2016).

| Características    | Corante RNL                                                                            |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Nomenclatura       | Bis-sódio((4-((2-acetamido-4-amino-5-sulfonatofenil)diaznil)fenil)sulfonil)etilsulfato |
| Fórmula estrutural |                                                                                        |

|                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| Fórmula molecular            | $C_{16}H_{16}N_4O_{10}S_3Na_2$ |
| Massa molecular (g/mol)      | 566                            |
| pKa                          | 3; 3,5; 6                      |
| $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm) | 411                            |

Testes fotocatalíticos foram realizados em um sistema confeccionado em madeira e coberto com papel alumínio. Suas dimensões são de 50 cm x 50 cm x 50 cm. Este sistema contém dois *coolers* em suas laterais, que funcionam como entrada e saída de ar, três lâmpadas do tipo UVC 254 nm (4,9 eV) da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF), localizadas na parte superior do reator. A reação acontece dentro de um reator de quartzo com capacidade de 150 mL de solução sobre agitação magnética permanente (Figura 12).

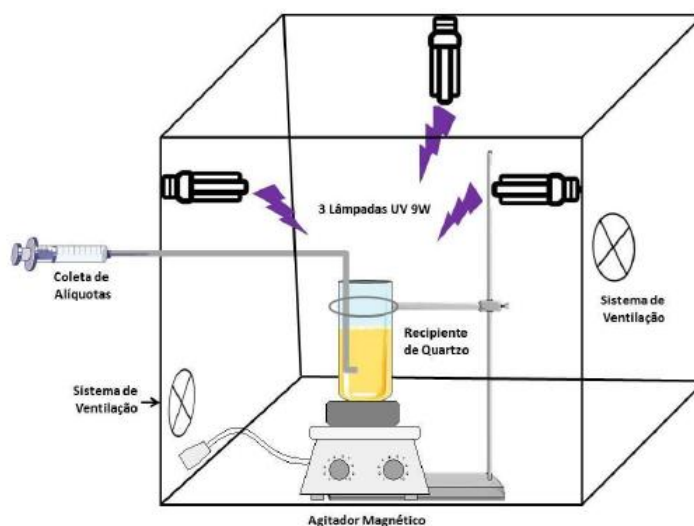


Figura 12. Reator Fotocatalítico (LIMA, 2016).

Inicialmente, foram preparados uma solução com a concentração de 10 ppm ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) do corante têxtil RNL em seu pH natural (pH 6). A fotólise onde apenas a radiação UVC é incidida sobre a solução do corante, foi realizada nos tempos de 1, 2 e 4 h, a fim de averiguar a contribuição da lâmpada na degradação do corante. Na fotólise foram usados 100 mL do corante, que permaneceu sob agitação, e em intervalos de 1, 2 e 4 h foram retiradas alíquotas e analisadas no UV-Vis.

Para cada teste fotocatalítico foi utilizado 100 mL da solução do corante, e como fotocatalisadores foram medidos 66,7 mg das fases ativas (SSO e SSCO), os suportes ( $\text{SnO}_2$ , SZ95, SZ90,  $\text{ZrO}_2$  e ZS95) e de seus correspondentes catalisadores suportados (SSO/ $\text{SnO}_2$ , SSCO/ $\text{SnO}_2$ , SSO/SZ95, SSCO/SZ95, SSO/SZ90, SSCO/SZ90, SSO/ $\text{ZrO}_2$ , SSCO/ $\text{ZrO}_2$ , SSO/ZS95 e SSCO/ZS95).

Cada fotocatalisador permaneceu durante 4 horas no processo fotocatalítico. Nos intervalos de 1, 2 e 4 horas foram retiradas alíquotas de 10 mL com o auxílio de uma seringa, sendo posteriormente centrifugadas durante 30 min a 5000 rpm e armazenadas em frascos âmbar para serem analisadas em um espectrofotômetro UV-vis.

O percentual de descoloração foi calculado com base nos valores de absorbância da banda em 411 nm, usando a equação abaixo:

$$\text{Descoloração \%} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (12)$$

Sendo:

$C_0$  = a concentração inicial

$C_f$  = a concentração final do corante.

Todas as análises de caracterização estrutural e textural (DRX, IR, Raman, UV-Vis, BET) e os testes fotocatalíticos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (DQ-UFPB).



# **CAPÍTULO V**

## **Resultados e Discussões**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos suportes

#### 5.1.1 Otimização do Sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$

Inicialmente, o pó não compactado e o compactado (pastilhas) foram calcinados a 1200°C durante 6 horas. Para este teste inicial, que teve a finalidade de promover a formação da fase cristalina desejada, foram utilizadas 0,5 e 0,7 g do suporte, e empregada uma pressão de 20 kgf no preparo do material compactado.

O suporte  $\text{Sn}_{0,95}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (SZ95) compactado e não compactado foi calcinado a 1200°C durante 6 h. É importante citar que a temperatura utilizada de 1200°C estava abaixo da temperatura reportada na literatura, que utilizou temperaturas na faixa de 1230-1750°C (GAILLARD-ALLEMAND et al., 2002).

No difratograma de raios-X (DRX) foi observado que o material não compactado (Fig. 13a) não originou a formação da fase desejada, apresentando picos de baixa intensidade e fases secundárias. Por sua vez, o material compactado (Fig. 13b) apresentou a formação da fase desejada. Portanto, a compactação facilitou o processo de interdifusão catiônica e, conseqüentemente, promoveu a formação da solução sólida desejada, exibindo um material monofásico e cristalino.

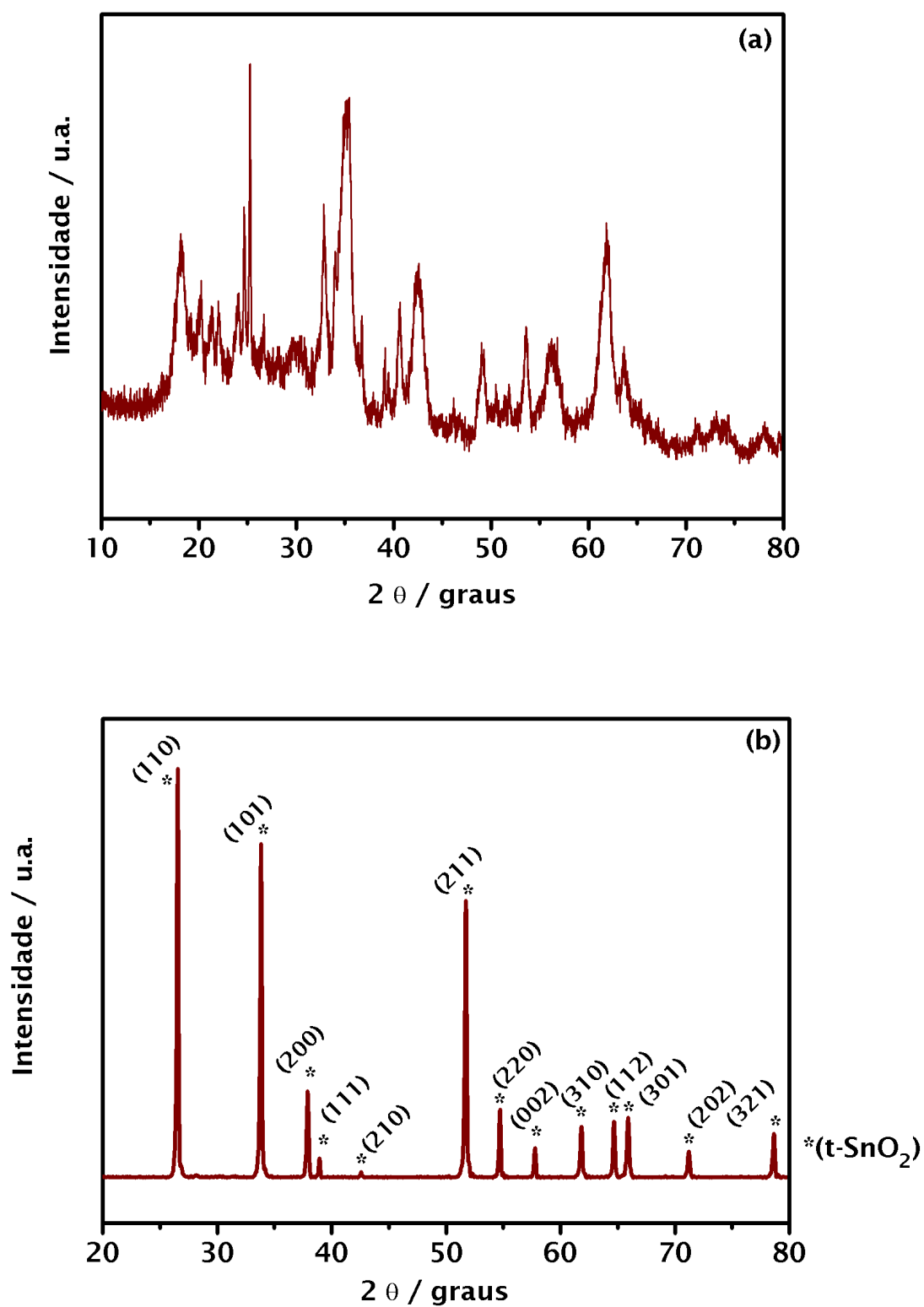


Figura 13. Difratograma do suporte SZ95 calcinado a 1200°C/6 h: (a) não compactado e (b) compactado.

Como o suporte SZ95 foi obtido a 1200°C/6 h usando 0,5 g de massa e compactado a 20 kgf, não foi necessário a variação para 0,7 g de massa e nem o aumento da pressão no processo de formação da pastilha. Na SZ95 foram observados como a fase majoritária tetragonal SnO<sub>2</sub>. A mesma condição foi empregada para o sistema Sn<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> (SZ90) variando-se apenas a massa. A figura 14 exibe os difratogramas da amostra SZ90 com 0,5 e 0,7 g de massa. Picos mais intensos e cristalinos foram observados na amostra com menor massa (0,5 g). Na amostra contendo 0,7 g foi observado picos de baixíssima intensidade da fase monoclinica do dióxido de zircônio (m-ZrO<sub>2</sub>) em 35,1°; 41,1°; 45,7°; 49,7°; 70,3°; 72,5° e 76,8° dos planos (002), (201), ( $\bar{2}$ 02), (220), ( $\bar{3}$ 22), (312), ( $\bar{1}$ 14), respectivamente.

Portanto, uma menor massa utilizada para a confecção das pastilhas acarreta em uma maior cristalinidade do material, já que facilita o contato superficial dos reagentes de partida, acelerando o processo de mobilidade catiônica e em consequência, favorecendo a formação da fase e o aumento da cristalinidade.

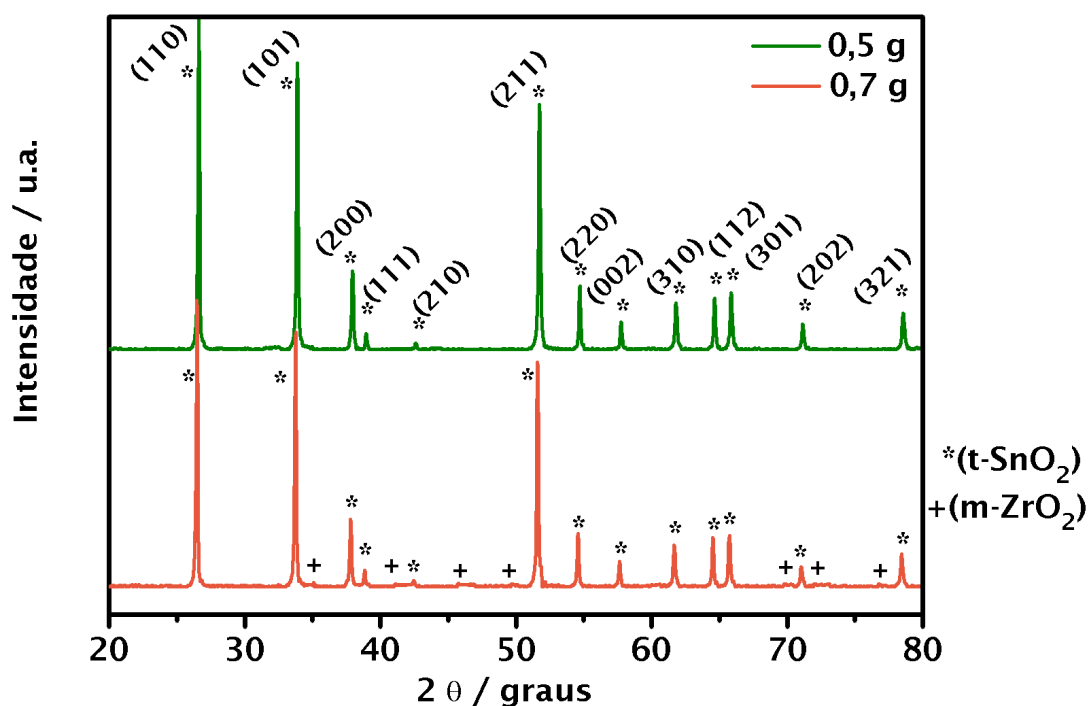


Figura 14. Difratograma do suporte SZ90 calcinado a 1200°C/6 h em diferentes massas.

### 5.1.2 Otimização do Sistema $Zr_{1-y}Sn_yO_2$

No caso dos suportes  $Zr_{0,95}Sn_{0,05}O_2$  (ZS95) e  $Zr_{0,9}Sn_{0,1}O_2$  (ZS90) inicialmente foram utilizadas as mesmas condições de massa (0,5 e 0,7 g), pressão (20 kgf), temperatura (1200°C) e tempo de calcinação (6 h), contudo, não foi possível obter a fase desejada nessas condições, sendo necessária uma modificação nesses fatores como: o aumento da pressão, do tempo e da temperatura do tratamento térmico.

Inicialmente, o suporte ZS95 foi calcinado a 1200°C por 10, 12 e 15 horas de calcinação (Fig. 15). O suporte ZS95 exibiu picos relacionados à fase monoclinica do  $ZrO_2$ , porém foi observado um pico em 26° referente à fase tetragonal da cassiterita ( $SnO_2$ ) em todos os tempos.

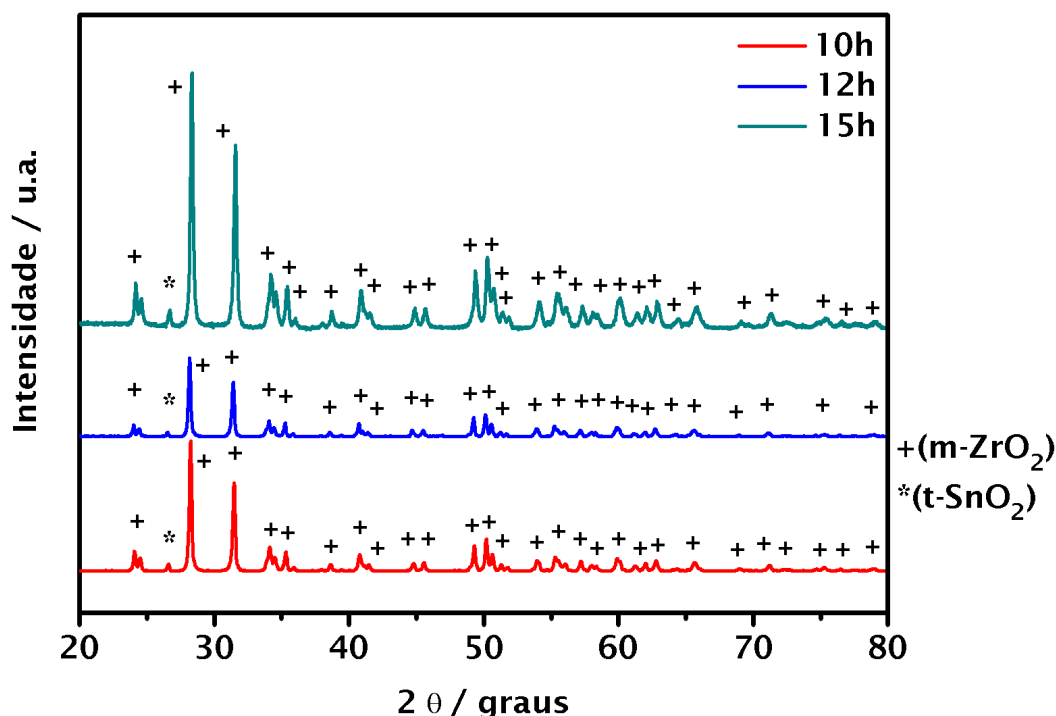


Figura 15. Difratogramas do suporte ZS95 em diferentes tempos a 1200°C.

Ainda com a finalidade de obter a fase desejada, através da inserção do estanho na rede cristalina do  $ZrO_2$ , foi realizada o aumento da temperatura para 1300°C usando os tempos de calcinação de 6 e 12 horas (Figura 16). Utilizando esses fatores foi notado, neste suporte, os picos da fase monoclinica

do  $\text{ZrO}_2$ , além do desaparecimento do pico em  $26^\circ$  referente a fase tetragonal do  $\text{SnO}_2$ .

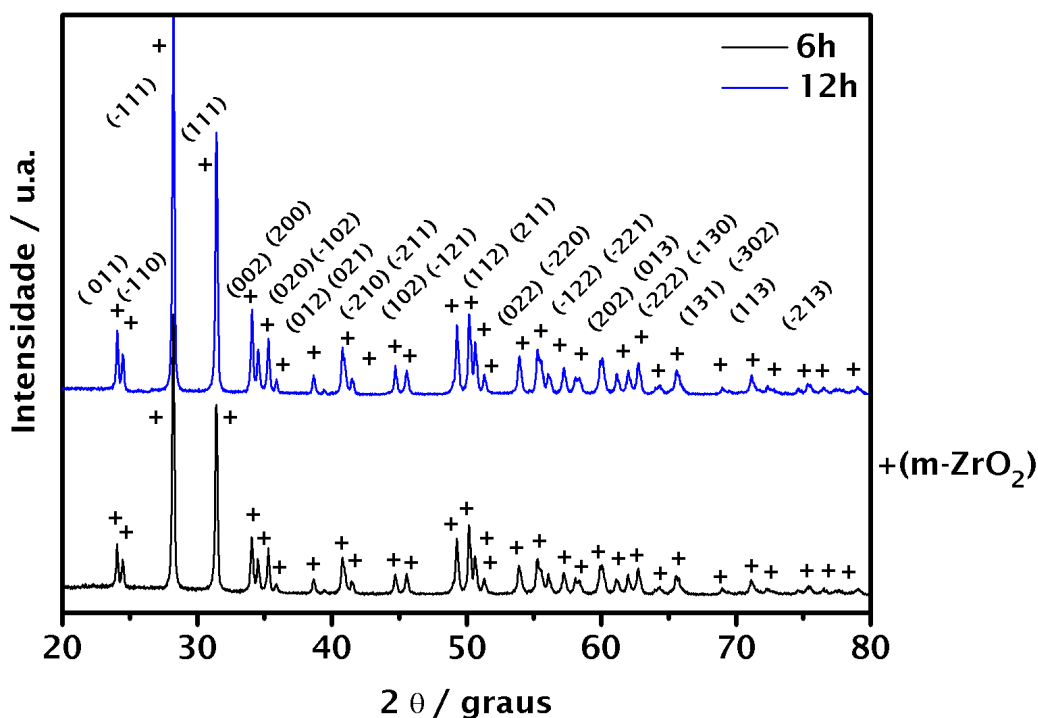


Figura 16. Difratogramas do suporte ZS95 em diferentes tempos a  $1300^\circ\text{C}$ .

Mantendo-se as condições de tratamento térmico a  $1300^\circ\text{C}$  por 6 e 12 h, foi modificada a pressão exercida para formação das pastilhas em 20, 60 e 100 kgf. No entanto, foi constatado, através dos difratogramas (Figura 17), que não houve influência da pressão exercida, sendo que todas favoreciam a formação da fase desejada. Portanto, foi escolhida a menor pressão (20 kgf) para o preparo das pastilhas.

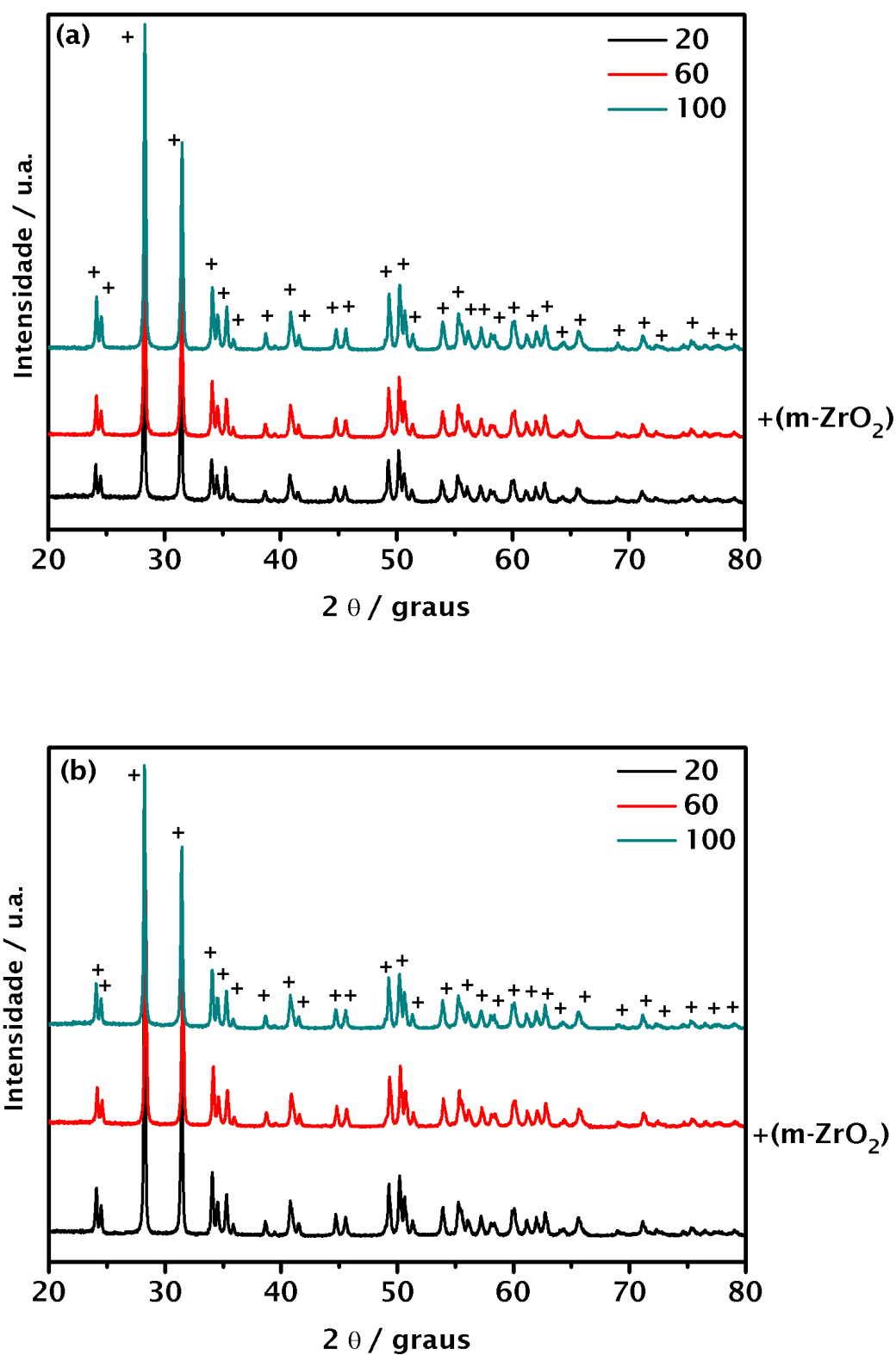


Figura 17. Difratoograma do suporte ZS95 em diferentes pressões: (a) 1300°C/6 h; (b) 1300°C/12 h.

No caso do suporte  $\text{Zr}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  (ZS90), não foi possível obter a fase esperada nas condições utilizadas de pressão, massa, temperatura e tempo. A temperatura utilizada de calcinação foi de  $1300^\circ\text{C}$  durante 6 e 10 h (Figura 18), foi observado o pico do dióxido de estanho em torno de  $26^\circ$ . Este suporte também apresentou picos do dióxido de zircônio da fase monoclinica de forma majoritária.

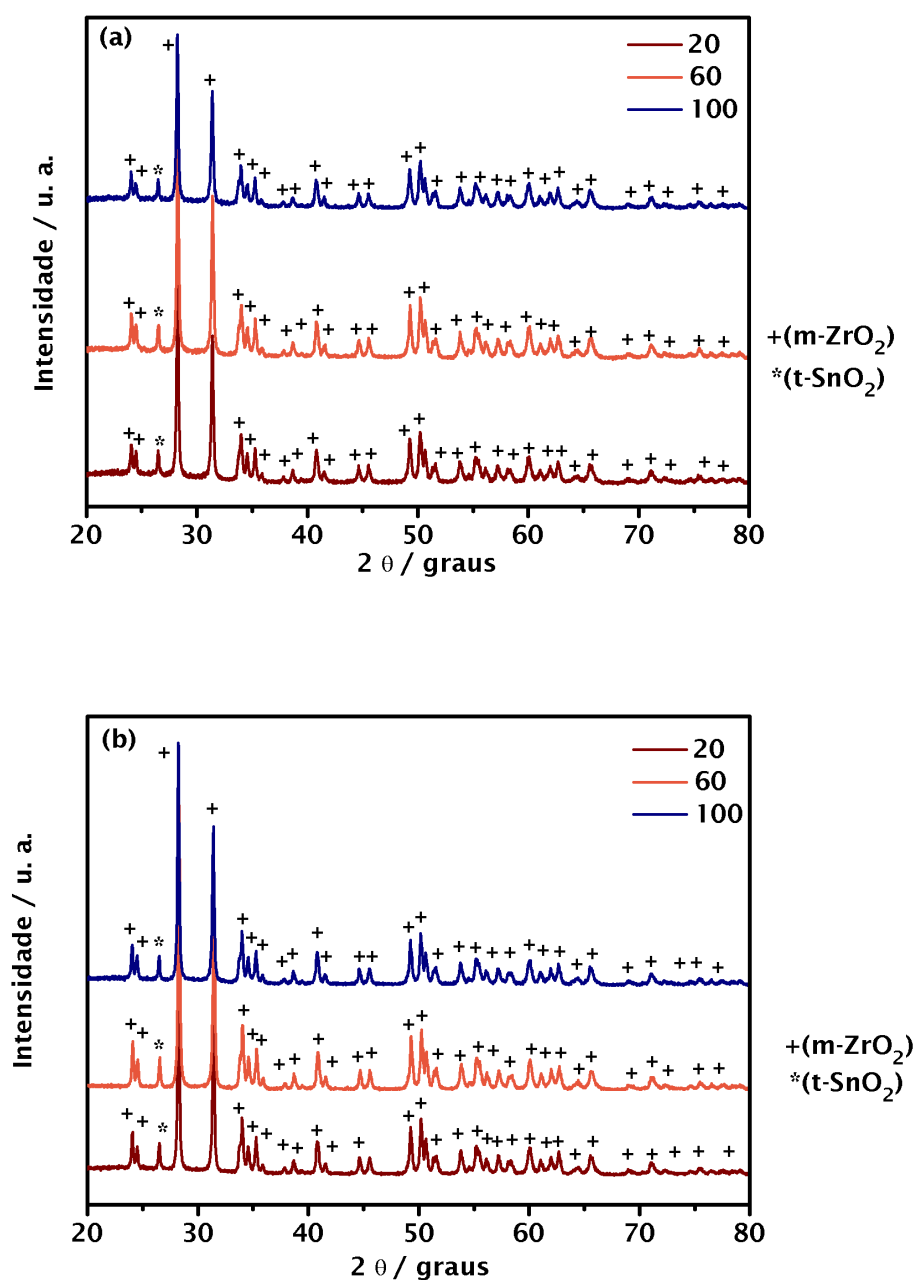


Figura 18. Difratoograma do suporte ZS90 em diferentes pressões: (a)  $1300^\circ\text{C}/6$  h; (b)  $1300^\circ\text{C}/10$  h.

Diante dos resultados obtidos por meio dos estudos das variáveis de síntese, foram escolhidos para o preparo dos suportes catalíticos 0,5 g de massa e 20 kgf para a compactação do material. Em relação à temperatura de calcinação foi empregada 1200°C/6 h para os sistemas SZ95 e SZ90 e 1300°C/6 h para o ZS95. Os estudos posteriores não incluíram o ZS90 devido à presença da fase secundária SnO<sub>2</sub>.

#### 5.1.1.1 Difração de raios-X (DRX)

Os resultados do SnO<sub>2</sub> puro e dopado são apresentados na Figura 19. O material SnO<sub>2</sub> apresenta estrutura tetragonal do dióxido de estanho, e grupo espacial (*P4<sub>2</sub>/mnm*), de acordo com a ficha JCPDS (00-041-1445). Os suportes SZ95 e SZ90 apresentaram a estrutura tetragonal do SnO<sub>2</sub> à 1200°C/6 h (Figura 19 a).

Os picos principais em aproximadamente 26,7°; 33,9°; 38,1°; 51,9°; 54,8° e 57,9° (RAJU et al., 2012) são referentes aos respectivos planos (*h k l*) (110), (101), (200), (211), (220), (002) (KWOKA; OTTAVIANO; SZUBER, 2015) (AGRAHARI et al., 2015), característica da cassiterita. Também foi observado um deslocamento do pico principal (110) do SnO<sub>2</sub> (Figura 19 b) para menores valores de 2θ, sendo um indicativo de que ocorreu a inserção do cátion com um raio iônico maior (Zr<sup>4+</sup>= 0.72 Å) na rede cristalina do dióxido de estanho (DHAGE et al., 2006)(KAMBUR; POZAN; BOZ, 2012).

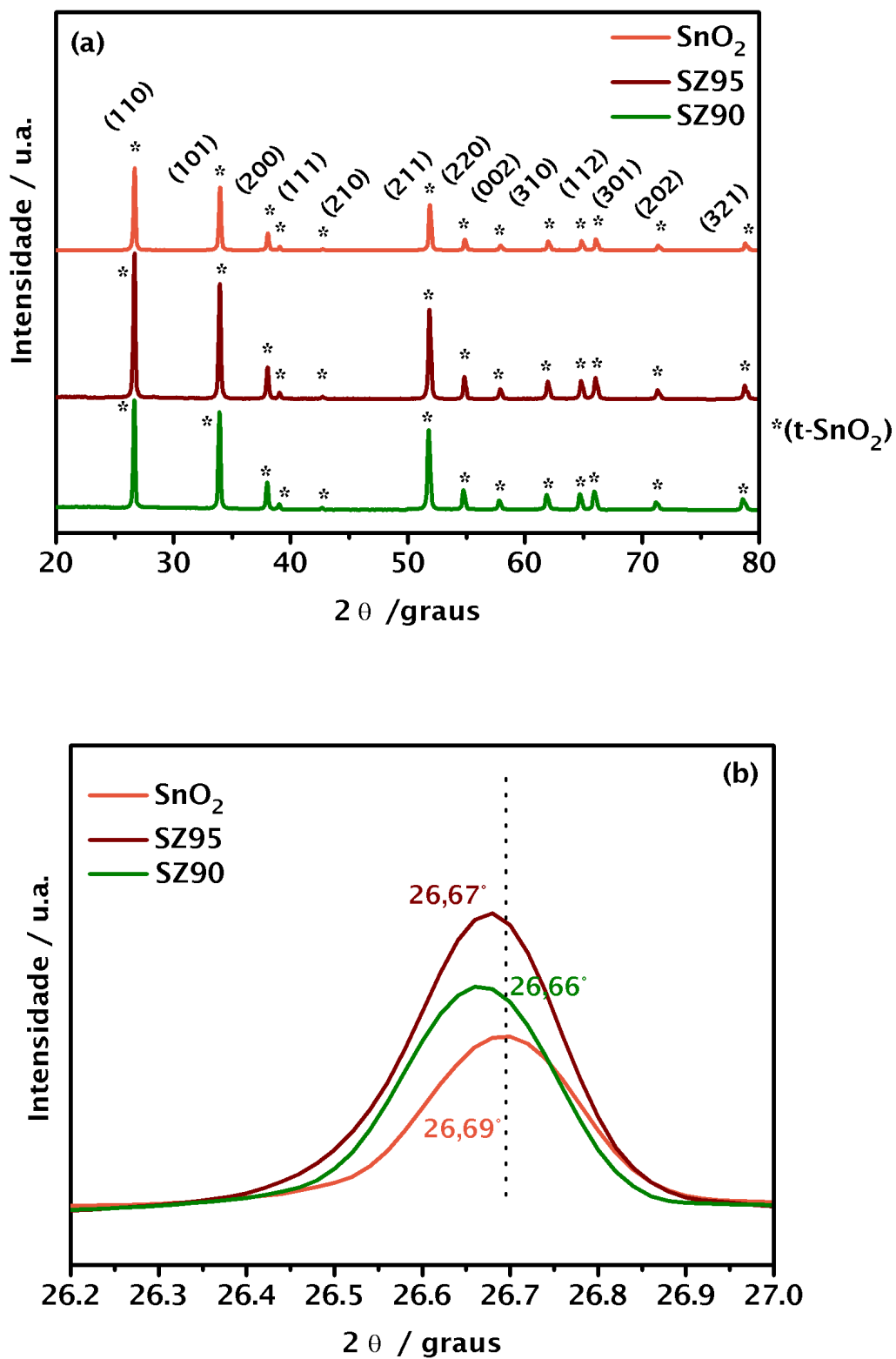


Figura 19. (a) Difrátograma do suporte  $\text{SnO}_2$  puro e dopado com  $\text{ZrO}_2$  calcinados a  $1200^\circ\text{C}/6\text{ h}$  e (b) deslocamento do pico  $26,7^\circ$  do plano (110).

O difratograma de raios-x do suporte  $\text{ZrO}_2$  (Figura 20 a) apresentou a estrutura monoclinica de acordo com ficha JCPDS 00-037-1484. Para o material dopado (ZS95) calcinado a  $1300^\circ\text{C}/6\text{ h}$  foi observado que o material se apresentou cristalino.

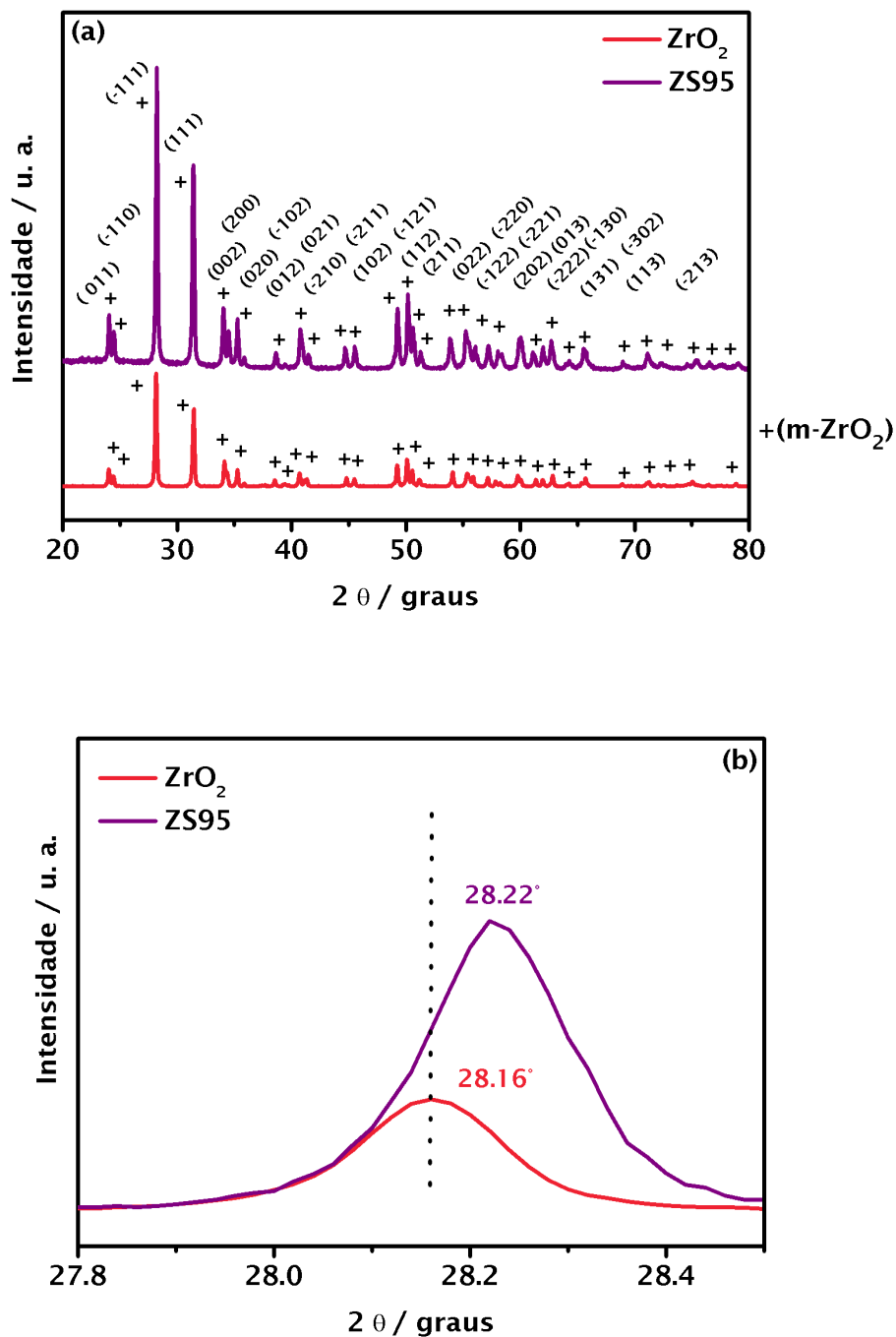


Figura 20. (a) Difratograma do suporte  $\text{ZrO}_2$  puro e dopado com  $\text{SnO}_2$  calcinados a  $1300^\circ\text{C}/6\text{ h}$  e (b) deslocamento do pico em  $28,2^\circ$  do plano  $(\bar{1}11)$ .

Este suporte apresentou picos em aproximadamente:  $28,2^\circ$ ,  $31,4^\circ$ ,  $34,0^\circ$ ,  $49,3^\circ$  (KIM et al., 2016) aos referentes planos ( $h\ k\ l$ ) ( $\bar{1}11$ ), (111), (002), (022) (SHARMA et al., 2014) (QU et al., 2014) (KUMAR; BHUNIA; OJHA, 2015) da fase monoclinica da zircônia. Um deslocamento do pico principal ( $\bar{1}11$ ) para maiores valores de  $2\theta$  foi observado na Figura 20 (b), que é um indicativo de que a dopagem ocorreu, e que o cátion de menor raio ( $\text{Sn}^{4+} = 0,68\ \text{\AA}$ ) foi incorporado na rede cristalina do  $\text{ZrO}_2$  (KAMBUR; POZAN; BOZ, 2012).

Os parâmetros de rede dos suportes catalíticos foram calculados a partir dos dados experimentais das fichas JCPDS.

Para os suportes  $\text{SnO}_2$ , SZ95 e SZ90 foi utilizado a ficha JCPDS 041-1445, referente à estrutura tetragonal ( $P42/mnm$ ) do  $\text{SnO}_2$ , e os planos  $hkl$  (110), (101), (200), (211), (301). No caso dos suportes  $\text{ZrO}_2$  e ZS95, foram utilizados os dados da ficha JCPDS 00-037-1484, referente à estrutura monoclinico ( $P21/a$ ) do  $\text{ZrO}_2$ , e os planos ( $\bar{1}11$ ), (111), (002), (200), (022).

Os valores dos parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho médio do cristalito, e largura a meia altura (FWHM) dos sistemas  $\text{SnO}_2$ , SZ95, SZ90,  $\text{ZrO}_2$  e ZS95, estão exibidos na tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de rede dos suportes  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  e  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_2$ .

| Suportes             | Parâmetros Teóricos * |      |      | Parâmetros Experimentais # |      |      | Volume da célula (Å³) | Tamanho de cristalito (nm) | FWHM (°) |      |      |      |      |      |      |
|----------------------|-----------------------|------|------|----------------------------|------|------|-----------------------|----------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|
|                      | (Å)                   |      |      | (Å)                        |      |      |                       |                            |          |      |      |      |      |      |      |
| SnO₂<br>SZ95<br>SZ90 | a                     | b    | c    | a                          | b    | c    | 71,7                  | 73,9                       | 0,15     |      |      |      |      |      |      |
|                      | 4,74                  | 4,74 | 3,18 | 4,74                       | 4,74 | 3,19 |                       |                            |          | 71,4 | 69,7 | 0,16 |      |      |      |
|                      |                       |      |      | 4,74                       | 4,74 | 3,18 |                       |                            |          |      |      |      | 71,4 | 64,1 | 0,17 |
|                      |                       |      |      | 4,74                       | 4,74 | 3,18 |                       |                            |          |      |      |      |      |      |      |
| ZrO₂                 | 5,31                  | 5,21 | 5,15 | 5,31                       | 5,21 | 5,15 | 141                   | 61,5                       | 0,17     |      |      |      |      |      |      |
| ZS95                 |                       |      |      | 5,33                       | 5,19 | 5,16 | 141                   | 79,3                       | 0,15     |      |      |      |      |      |      |

\*Obtidos a partir da ficha JCPDS

#Calculados a partir do Programa Rede93

Para os suportes  $\text{SnO}_2$ , SZ95 e SZ90 foi observado que os valores de parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e o volume da célula unitária são similares aos valores teóricos da ficha JCPDS 041-1445. Apesar da dopagem do  $\text{Zr}^{4+}$  na

rede cristalina do  $\text{SnO}_2$  (SZ95 e SZ90), não houve mudança significativa nos valores dos parâmetros de rede. Acredita-se que isto se deve às similaridades entre os raios do  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$ , e a predominância da fase tetragonal do dióxido de estanho. Consequentemente, os valores de volume da célula unitária destes suportes também foram análogos.

No suporte  $\text{ZrO}_2$  também foi observado que os valores dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária são muito próximos aos parâmetros teóricos encontrados na ficha JCPDS 00-037-1484. Da mesma maneira que os suportes (SZ95 e SZ90), o ZS95, com o dopante  $\text{Sn}^{4+}$ , também apresentou similaridade dos parâmetros teóricos e experimentais.

O aumento da porcentagem de dopante no sistema  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  promoveu um aumento no valor de FWHM (Tabela 6), indicando que a substituição acarreta em uma menor organização a longo alcance, e menores valores do tamanho de cristalito, provavelmente devido a uma redução nos processos de difusão como consequência da maior distorção na rede.

Para o sistema  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_2$  foi observado que inserção do dopante promoveu uma diminuição nos valores de FWHM, indicativo que o material está se organizando a longo alcance, levando a maiores valores dos tamanhos médios de cristalito.

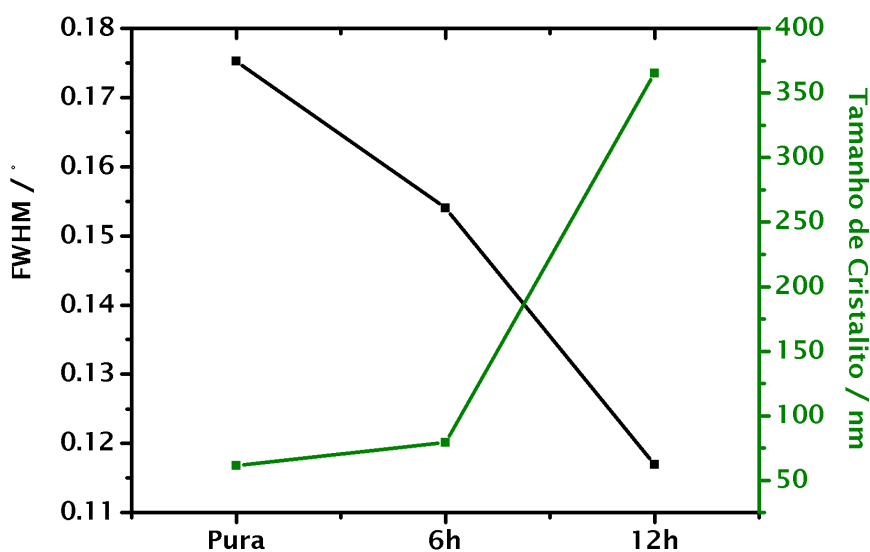


Figura 21. Relação do FWHM com o tamanho de cristalito do suporte ZS95 calcinado a 1300°C nos tempos de 6 e 12 h.

É importante ressaltar que para o suporte  $Zr_{0,95}Sn_{0,05}O_2$  (ZS95), o aumento da temperatura de calcinação promoveu o decréscimo nos valores de largura a meia altura (Figura 21). O aumento da temperatura acarreta numa maior mobilidade dos átomos dentro da rede cristalina, proporcionando a organização e crescimento dos cristalitos.

#### 5.1.1.2 Difração de raios-X (DRX) em câmara quente

Com a finalidade de verificar com maior precisão as transições de fases ocorridas nos suportes  $ZrO_2$  e ZS95, foi realizada a análise de DRX em câmara quente. O monitoramento realizado por este tipo de difração de raios X possibilitou a determinação do intervalo de temperatura em que muda de fase. Vale salientar que todos os difratogramas exibiram picos deslocados e com pequeno alargamento.

Na Figura 22 (a) observa-se a evolução e formação da fase monoclinica da zircônia. Nas temperaturas de 1050, 1100 e 1150°C, a fase majoritária foi a monoclinica. Porém, particularmente a partir de 1150°C foram encontrados picos da fase tetragonal em 29,7°; 34,3°; 34,8°, dos respectivos planos (1 0 1), (1 0 2) e (1 1 0).

Na temperatura de 1200 e 1250°C, foi observada a diminuição de intensidade dos picos da fase monoclinica, em 28,0° e 30,9°, dos planos ( $\bar{1}$  1 1), (1 1 1) respectivamente, de acordo com a JCPDS 00-037-1484. Na temperatura de 1300°C foi observada a fase tetragonal como a principal, tendo o pico (1 0 1) como o de maior intensidade ( $2\theta = 29.6^\circ$ ). Os picos desta fase foram exibidos em 33,7°; 34,4°; 41,9°; 49,1°; 49,8°; 57,9°; 59,0 e 61,7°, relativos aos planos (0 0 2), (1 1 0), (1 0 2), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 3), (2 1 1) e (2 0 2), respectivamente, de acordo com a ficha JCPDS 00-042-1164.

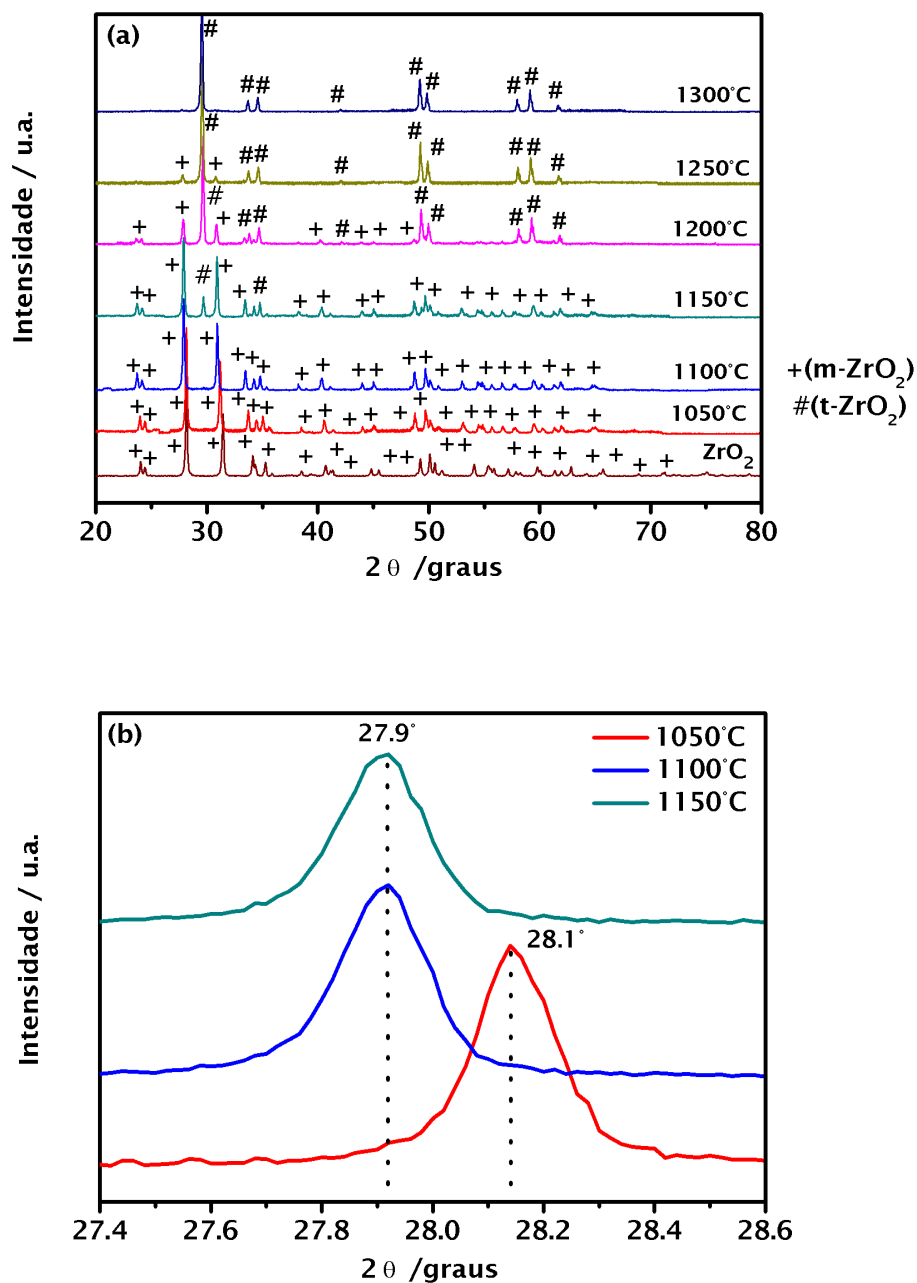


Figura 22. (a) Difratoograma de raios-X do suporte  $\text{ZrO}_2$  obtido em câmara quente a diferentes temperaturas e (b) Deslocamento do pico em  $2\theta = 28.2^\circ$  referente ao plano  $(\bar{1} 1 1)$  da  $m\text{-ZrO}_2$ .

Na Figura 22 (b) foi observado o deslocamento do pico  $(\bar{1} 1 1)$  da fase  $m\text{-ZrO}_2$ , nela é possível avaliar que com o aumento da temperatura o pico foi deslocado para menores valores de  $2\theta$ , indicando que o material

provavelmente está se desorganizando a longo alcance, isto pode estar relacionado com a transição de fase observada.

Na análise do suporte dopado ZS95 (Figura 23 a) especialmente nas temperaturas de 1050, 1100 e 1150°C, foi observada como fase principal a monoclinica da zircônia.

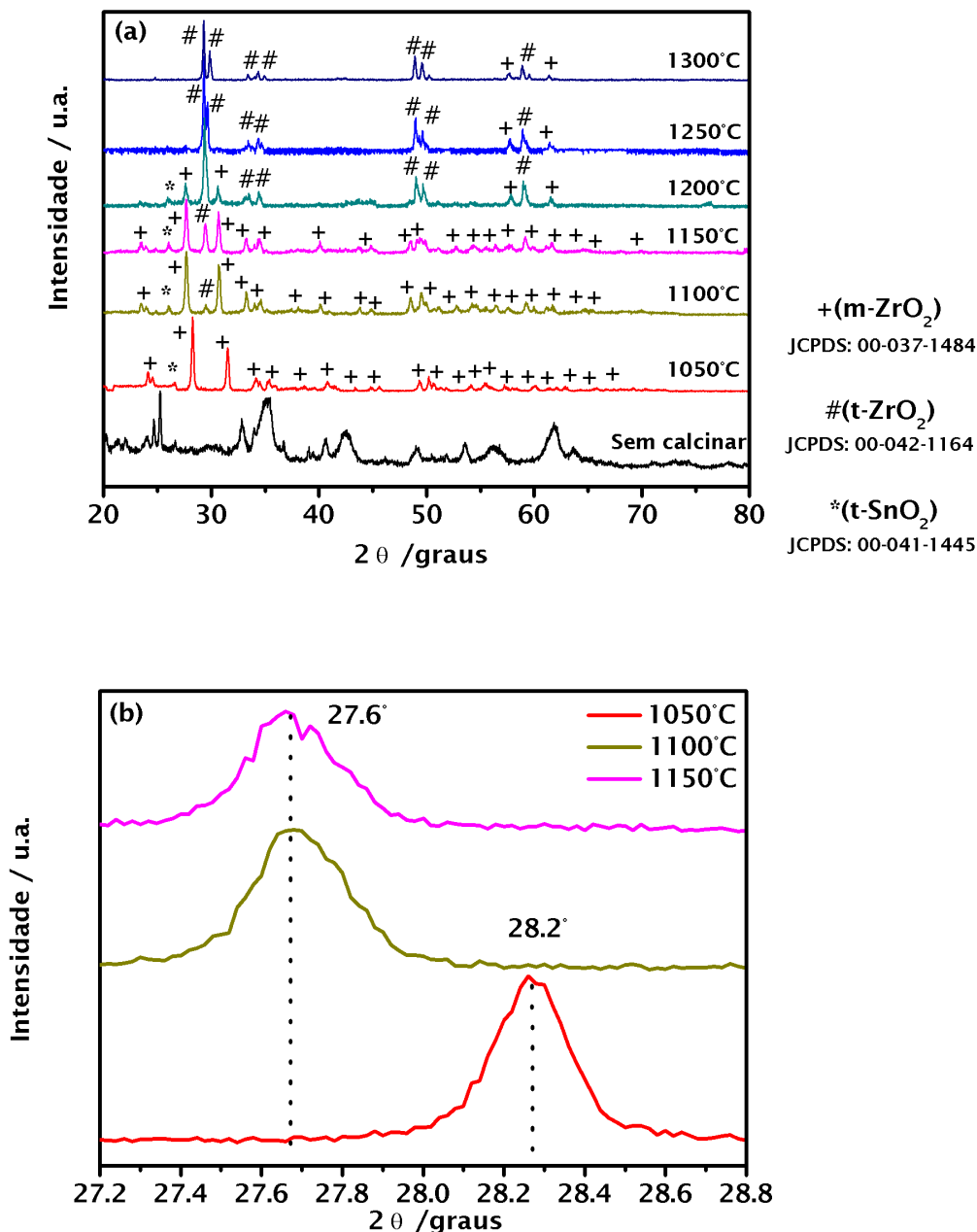


Figura 23. (a) Difratoograma de raios-X do suporte ZS95 obtido em câmara quente a diferentes temperaturas e (b) Deslocamento do pico em  $2\theta = 28.2^\circ$  referente ao plano  $(\bar{1}11)$  da  $m-ZrO_2$ .

Além dessa fase também foi encontrado pico da cassiterita ( $t\text{-SnO}_2$ ) em  $26^\circ$  de acordo com a ficha JCPDS: 00-041-1445. Em  $1100$  e  $1150^\circ\text{C}$ , também foi encontrado picos referentes à fase tetragonal da zircônia em  $29,5^\circ$  do plano  $(1\ 0\ 1)$ . Na temperatura de  $1200$  e  $1250^\circ\text{C}$ , havia picos da  $m\text{-ZrO}_2$ , em  $27,6^\circ$  e  $30,5^\circ$  dos planos  $(\bar{1}\ 1\ 1)$  e  $(1\ 1\ 1)$ , respectivamente. Em  $1250^\circ\text{C}$ , ocorreu a diminuição da intensidade desses picos da fase  $m\text{-ZrO}_2$ . Em  $1300^\circ\text{C}$ , foi observado que as fases monoclinica e tetragonal da zircônia estavam mais definidas indicando um aumento na cristalinidade do material.

Como nesta análise não foi possível compactar o material para poder submetê-lo ao procedimento, isto influenciou diretamente na presença de fase secundária ( $t\text{-SnO}_2$ ) encontrada nos materiais, como também na transição de fase. Uma vez que, como foi constatado anteriormente, a compactação auxilia no processo de interdifusão catiônica e na cristalinidade dos suportes.

#### 5.1.1.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho dos suportes comerciais  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , e os sintetizados SZ95, SZ90 e ZS95 são apresentados nas Figuras 24 e 25.

De acordo com AYESHAMARIAM et al. (2014), muitos óxidos metálicos simples apresentam ligações metal-oxigênio na região de  $1020\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ . Ainda conforme esse autor, os modos vibracionais da ligação Sn-O geralmente são observados em  $670$  e  $560\text{ cm}^{-1}$ .

Nos suportes  $\text{SnO}_2$ , SZ95 (Figura 24 a) foram observados absorções em  $1630\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação O-H atribuído à água adsorvida na superfície do material (LEBLANC et al., 2000) (LIU et al., 2014) (AGRAHARI et al., 2015). No suporte  $\text{SnO}_2$  foram observadas bandas na região de  $666$  e  $520\text{ cm}^{-1}$  (LIU et al., 2014) (AGRAHARI et al., 2015) relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação Sn-O, respectivamente. Também foi observada uma banda de maior intensidade em torno  $615\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento Sn-O-Sn (CHETRI; CHOUDHURY, 2013) (ANITHA; LEKSHMY; JOY, 2013).

Para os suportes mistos SZ95, SZ90 (Figura 24 b) a banda em  $520\text{ cm}^{-1}$  foi deslocada para maior número de onda ( $570\text{ cm}^{-1}$ ). Foram notadas também uma inversão e uma mudança na intensidade das bandas na região de  $666$  e  $615\text{ cm}^{-1}$ . Acredita-se que esses resultados estejam relacionados com a entrada da zircônia na rede do dióxido de estanho.

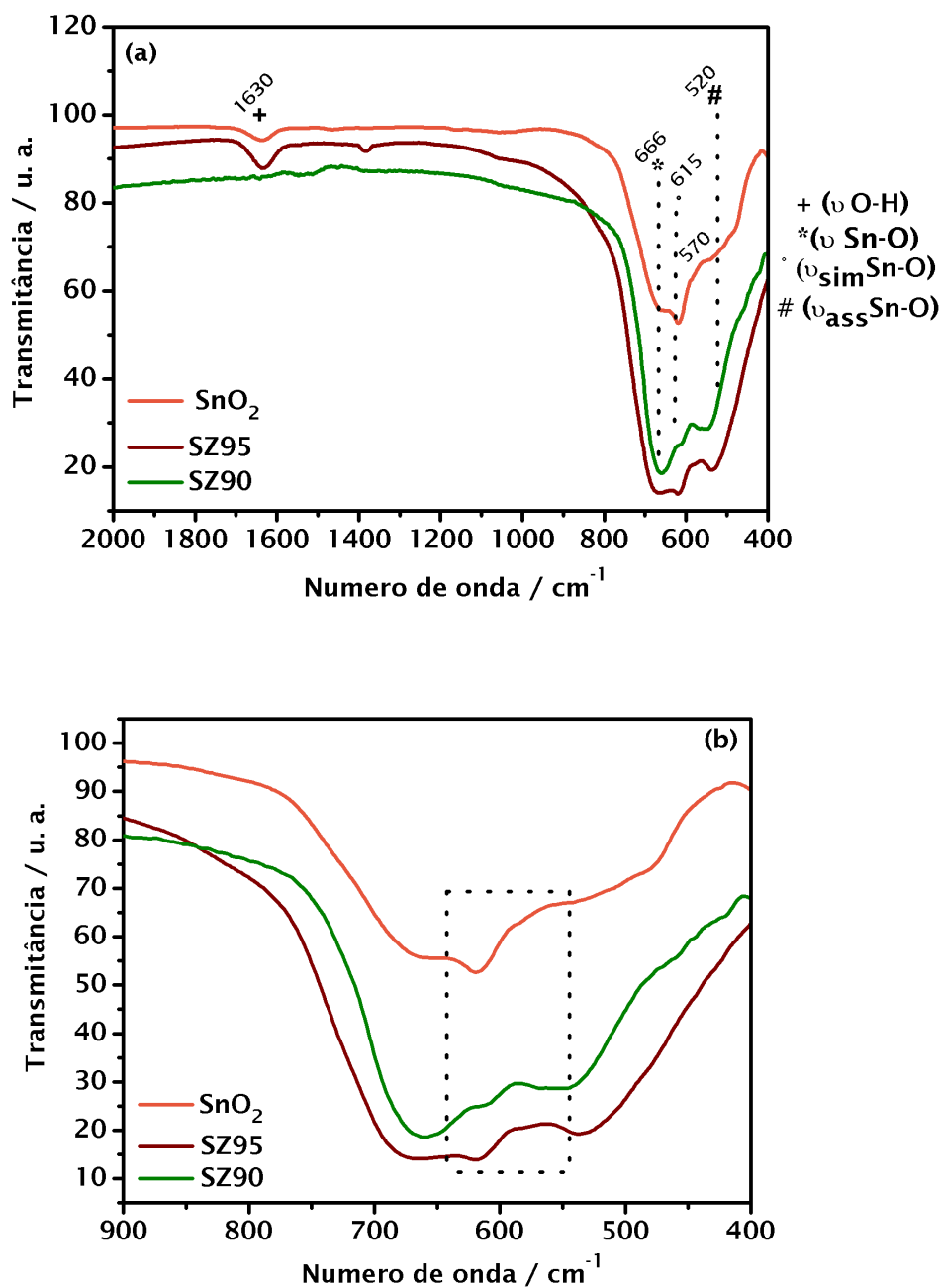


Figura 24. (a) Espectros na região do infravermelho dos suportes  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  ( $x = 0$ ; 5 e 10%) e (b) Ampliação da região entre  $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

Nos suportes  $\text{ZrO}_2$  e ZS95 (Figura 25), foram observadas bandas em torno de 745, 570, 517, 450 e 418  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 418 e 745  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento da ligação Zr-O-Zr pertencente à fase m- $\text{ZrO}_2$  (KANADE et al., 2008); no intervalo de 517-450  $\text{cm}^{-1}$  as bandas são referentes à sobreposição dos modos vibracionais da zircônia, e em 570  $\text{cm}^{-1}$  banda referente à ligação Zr-O<sub>2</sub>-Zr (SANTOS, 2013). No suporte ZS95 foi também observado que as bandas se tornaram mais definidas, indicando que a dopagem favoreceu a organização a curto alcance. Foi observado uma absorção em 1630  $\text{cm}^{-1}$  para ambos os suportes  $\text{ZrO}_2$  e ZS95 referente ao estiramento da ligação O-H da  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida no material (LEBLANC et al., 2000) (LIU et al., 2014).

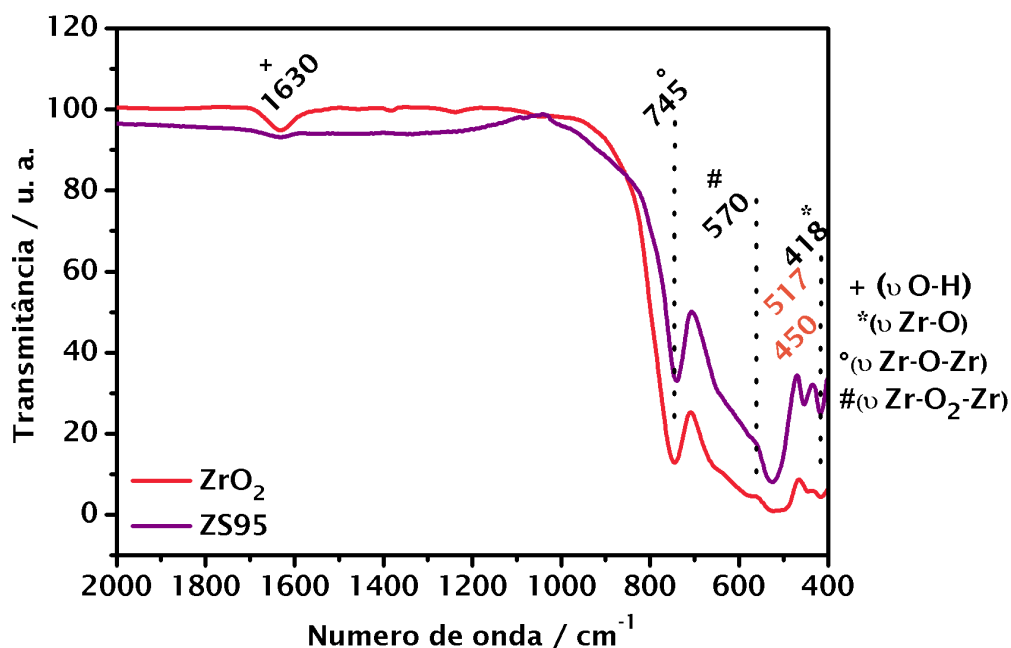


Figura 25. Espectros na região do infravermelho dos suportes  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_2$  ( $x = 0$  e 5%).

#### 5.1.1.4 Espectroscopia Raman

Os modos vibracionais  $E_g$ ,  $A_{1g}$  e  $B_{2g}$  são a identidade da estrutura da cassiterita t- $\text{SnO}_2$  independente da temperatura de calcinação. O deslocamento dos modos para números de onda mais elevados ou mais baixos, dependerá

do tipo da amostra e da temperatura de calcinação empregada no seu preparo. (AGRAHARI et al., 2015).

Os modos vibracionais  $E_u$  localizados na região de 257, 313 e 354  $\text{cm}^{-1}$  apenas tornam-se ativos devido ao pequeno tamanho das partículas (ARAGÓN et al., 2015). Ainda para este autor, os modos localizados na região de 478 e 540  $\text{cm}^{-1}$  são ativados principalmente quando o material exibe um certo grau de desordem de superfície. A literatura ainda reporta que o modo ativo localizado na região de 585  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser atribuído ao pequeno tamanho do grão, que provoca a formação de vacâncias de oxigênio e desordem estrutural (LIU et al., 2014). De uma maneira geral, o aparecimento de modos no intervalo 309-318  $\text{cm}^{-1}$  vem sendo associado aos modos de superfície de nanoestruturas de  $\text{SnO}_2$  (AGRAHARI et al., 2015).

Tabela 7. Frequências exibidas no Raman reportadas pela literatura para o dióxido de estanho de fase tetragonal (t- $\text{SnO}_2$ ) (LIU et al., 2014) (AGRAHARI et al., 2015) (ARAGÓN et al., 2015).

| Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Modos vibracionais |
|----------------------------------|--------------------|
| 257, 313, 354                    | $E_u$              |
| 474-516                          | $E_g$              |
| 626                              | $A_{1g}$           |
| 640-644                          | $A_{1g}$           |
| 690                              | $A_{2u}$           |
| 758                              | $B_{2g}$           |
| 763                              | $B_{2g}$           |
| 782-784                          | $B_{2g}$           |

Para a zircônia monoclínica são encontrados, no total, 36 modos vibracionais ativos e inativos  $\Gamma = 9 A_g + 9 A_u + 9 B_g + 9 B_u$ , sendo 18 ativos no Raman,  $9A_g$  e  $9B_g$  (SHARMA et al., 2014).

Tabela 8. Frequências exibidas no Raman reportadas pela literatura para o dióxido de zircônio de fase monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) (GIONCO et al., 2013) (GAO et al., 2013) (KUMAR; BHUNIA; OJHA, 2015) (TU et al., 2015).

| Frequências (cm <sup>-1</sup> )             | Modos<br>Vibracionais |
|---------------------------------------------|-----------------------|
| 176, 187, 193, 300, 475, 485, 558, 635, 760 | A <sub>g</sub>        |
| 220, 232, 333, 344, 380, 390, 510, 536, 613 | B <sub>g</sub>        |
| 274, 319, 457                               | E <sub>g</sub>        |
| 310, 461, 649                               | B <sub>1g</sub>       |
| 600                                         | A <sub>1g</sub>       |

Para o suporte comercial SnO<sub>2</sub> (Figura 26 a) foram observados modos ativos característicos da fase tetragonal deste óxido, são eles: 472 (E<sub>g</sub>), 632 (A<sub>1g</sub>) e 773 cm<sup>-1</sup>(B<sub>2g</sub>) (EPIFANI et al., 2010) (DA SILVA et al., 2015). Além desses modos fundamentais permitidos, foi observado um modo na região de 692 cm<sup>-1</sup> (A<sub>2u</sub>) (LIU et al., 2014), 497 (A<sub>1g</sub>) (AGRAHARI et al., 2015). De acordo com a literatura, tanto bandas na região de 542 e 478 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a defeitos superficiais encontrados no material (ARAGÓN et al., 2015).

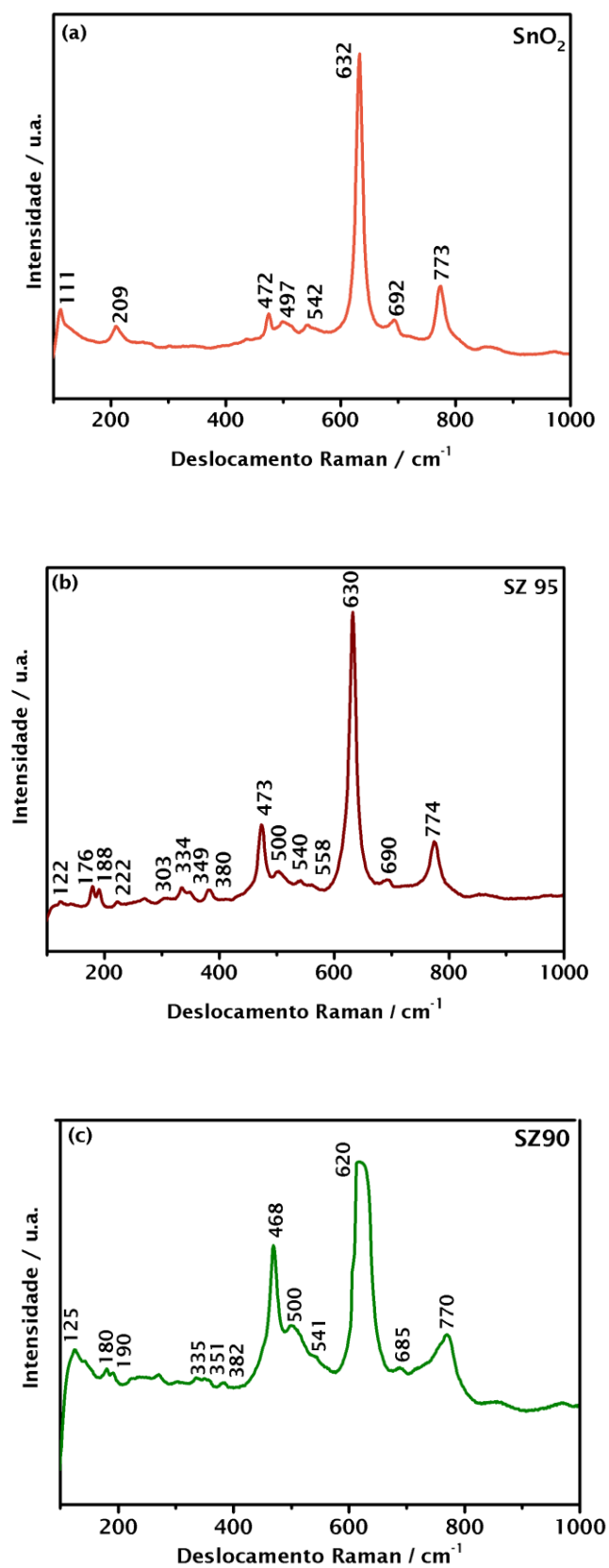
Nos suportes dopados SZ95 e SZ90, (Figura 26 b e c) foram observado praticamente os mesmos modos ativos do SnO<sub>2</sub> puro, referentes a fase t-SnO<sub>2</sub>, são eles: 472, 632, 773 cm<sup>-1</sup>, estando de acordo com a literatura (EPIFANI et al., 2010). Para ambos os suportes, foi observado um aumento na intensidade dos picos desses modos. Além disso, foram constatados deslocamentos do número de onda, que vem sendo avaliada em função da dopagem. Especialmente para o suporte SZ90, foi observado um deslocamento para menores valores dos modos fundamentais da t-SnO<sub>2</sub> (468, 620, 770 cm<sup>-1</sup>), e, em particular na região de 620 e 770 cm<sup>-1</sup> também foi constatado um alargamento do pico.

Ainda para os suportes dopados (SZ95 e SZ90), foi observado o aparecimento de modos ativos referentes à fase monoclinica da zircônia, confirmando a entrada do Zr<sup>4+</sup> na rede do dióxido de estanho. É importante

ressaltar que os difratogramas desses sistemas não apresentaram picos referentes a fase m-ZrO<sub>2</sub>, já que a análise de DRX faz uma análise a longo alcance (observação da célula unitária como um todo), diferentemente da espectroscopia Raman que analisa a curto alcance (ligações presentes no material).

Tabela 9. Frequências encontradas nos suportes SnO<sub>2</sub>, SZ95 e SZ90.

|                  | Frequências (cm <sup>-1</sup> ) | Modos           | t-SnO <sub>2</sub> | m-ZrO <sub>2</sub> |
|------------------|---------------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| SnO <sub>2</sub> | 111, 209, 542                   | Não atribuído   | X                  |                    |
|                  | 472, 497                        | E <sub>g</sub>  |                    |                    |
|                  | 632                             | A <sub>1g</sub> |                    |                    |
|                  | 696                             | A <sub>2u</sub> |                    |                    |
|                  | 773                             | B <sub>2g</sub> |                    |                    |
| SZ95             | 122                             | Não atribuído   |                    | X                  |
|                  | 176, 188                        | A <sub>g</sub>  |                    |                    |
|                  | 334, 349, 380                   | B <sub>g</sub>  |                    |                    |
|                  | 473                             | E <sub>g</sub>  | X                  |                    |
|                  | 540                             | Não atribuído   |                    |                    |
|                  | 630                             | A <sub>1g</sub> |                    |                    |
|                  | 690                             | A <sub>2u</sub> |                    |                    |
|                  | 774                             | B <sub>2g</sub> |                    |                    |
| SZ90             | 125                             | Não atribuído   |                    | X                  |
|                  | 180, 190                        | A <sub>g</sub>  |                    |                    |
|                  | 335, 351, 382                   | B <sub>g</sub>  |                    |                    |
|                  | 468                             | E <sub>g</sub>  | X                  |                    |
|                  | 541                             | Não atribuído   |                    |                    |
|                  | 620                             | A <sub>1g</sub> |                    |                    |
|                  | 685                             | A <sub>2u</sub> |                    |                    |
|                  | 770                             | B <sub>2g</sub> |                    |                    |

Figura 26. Espectros Raman dos suportes (a)  $\text{SnO}_2$ , (b) SZ95, (c) SZ90.

A figura 27 (a) e (b) apresenta os espectros Raman dos suportes  $\text{ZrO}_2$  puro e dopados ZS95. No sistema  $\text{ZrO}_2$  (Figura 27 a) todos os modos ativos observados pertencem à fase monoclinica do  $\text{ZrO}_2$  em torno de 124, 185, 226, 340, 384, 447 (forte), 553, 630 e 763  $\text{cm}^{-1}$  (DA SILVA et al., 2015) (VASANTHAVEL; KANNAN, 2014) (MICIUKIEWICZ; MANG; KNÖZINGER, 1995).

Com a inserção do dopante (5%  $\text{Sn}^{4+}$ ) no  $\text{ZrO}_2$  (ZS95) foi observado picos referentes a fase monoclinica do dióxido de zircônio nas regiões citadas anteriormente, além de um deslocamento nesses picos para menores valores, um alargamento em 475  $\text{cm}^{-1}$  e um desdobramento na região de 535-557 e 625-629  $\text{cm}^{-1}$ . Foi considerado que este desdobramento e alargamento dos picos provavelmente está relacionado com a entrada do dopante ( $\text{SnO}_2$ ) na rede da zircônia, mostrando que apesar da dopagem, o material vem se organizando a curto alcance (TORRES; LLOPIS, 2009). Vale salientar, que este resultado corrobora com os resultados de DRX do suporte ZS95, onde foi observado a existência da fase monoclinica da zircônia.

Tabela 10. Frequências encontradas nos suportes  $\text{ZrO}_2$  e ZS95.

|                | Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Modos         | m- $\text{ZrO}_2$ |
|----------------|----------------------------------|---------------|-------------------|
| $\text{ZrO}_2$ | 124                              | Não atribuído | X                 |
|                | 226, 340, 384                    | $B_g$         |                   |
|                | 185, 447, 553, 630, 763          | $A_g$         |                   |
| ZS95           | 122                              | Não atribuído | X                 |
|                | 219, 334, 380, 535               | $B_g$         |                   |
|                | 180, 304, 475, 625, 756          | $A_g$         |                   |

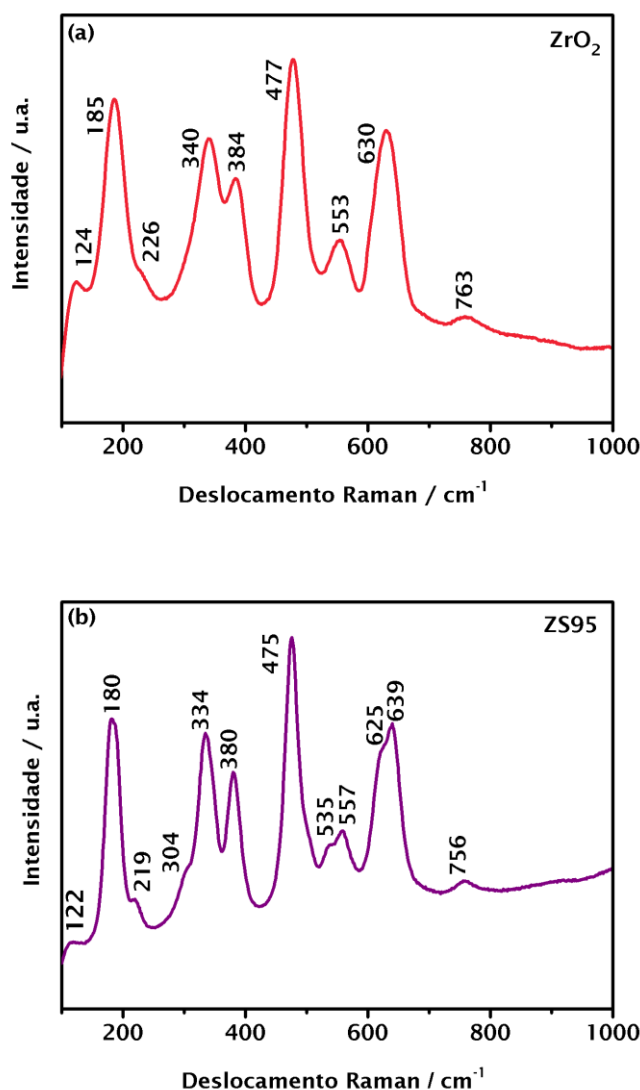


Figura 27. Espectros Raman dos suportes (a)  $\text{ZrO}_2$  e (b) ZS95.

#### 5.1.1.5 Espectroscopia de Absorção na região do UV-visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis dos suportes  $\text{SnO}_2$ , SZ95, SZ90,  $\text{ZrO}_2$  e ZS95 são apresentados na Figura 28 (a) e (b).

Nos suportes  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  foram encontrados valores de *band gap* idênticos aos reportados pela literatura, de 3,6 e 5,0 eV, respectivamente (CHETRI; CHOUDHURY, 2013; GIONCO et al., 2013). Os suportes SZ95, SZ90 e ZS95 apresentaram um pequeno decréscimo no valor do gap óptico, 3,4, 3,4 e 4,4 eV, respectivamente. Na figura 28 (b), foram observadas duas

regiões em torno de 3,0 e 4,5 eV, que foram relacionadas a possíveis transições de fase monoclínica da zircônia.

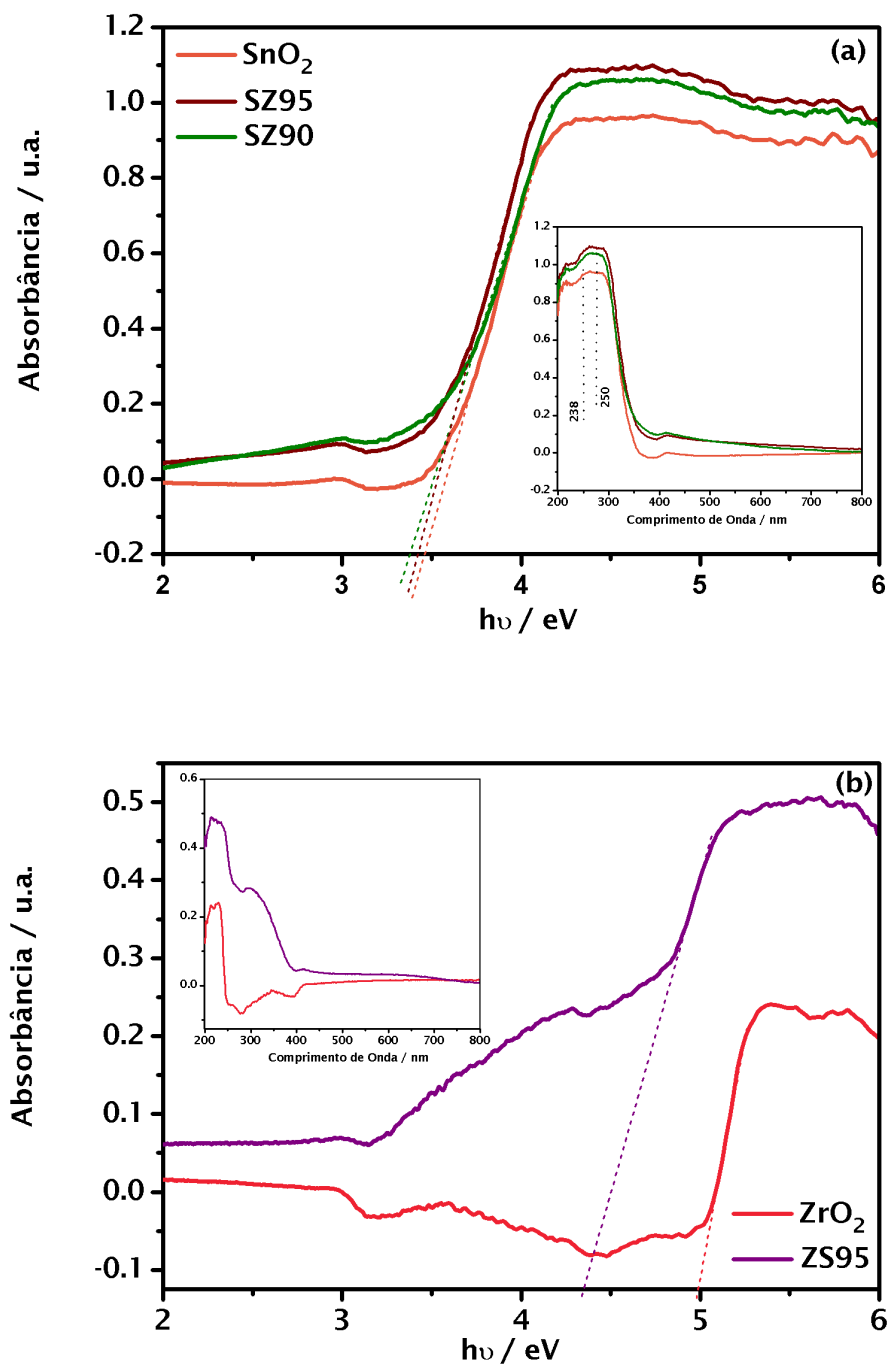


Figura 28. Espectros de absorção UV-vis dos suportes (a) SnO<sub>2</sub>, SZ95, SZ90 (b) ZrO<sub>2</sub>, ZS95.

As bandas de absorção dos suportes SnO<sub>2</sub>, SZ95 e SZ90 apareceram em torno de 340 nm (UDDIN et al., 2012) e mesmo com a inserção do dopante não houve diferenciação nesse valor. De acordo com SEFTEL et al. (2008), as bandas de absorção em torno de 230 e 250 nm, são atribuídas as transições de transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Sn^{4+}$  dos íons Sn<sup>4+</sup> num ambiente tetraédrico e octaédrico, respectivamente. Como o Sn<sup>4+</sup> apresenta uma configuração eletrônica d<sup>10</sup>, foi observado que não há transições d-d na região do visível.

Em relação à banda de absorção dos suportes ZrO<sub>2</sub> e ZS95 pode-se destacar que ocorreu em torno de 250 e 275 nm, respectivamente. É importante ressaltar que a configuração eletrônica do íon Zr<sup>4+</sup> é d<sup>0</sup>, isso significa que não há ocorrência de transições *d-d* encontradas na região do visível (400-800 nm) (LOGHMAN-ESTARKI et al., 2013). Ou seja, o pico de absorção exibido é referente à transição de transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ , correspondente à excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução (KUMAR; BHUNIA; OJHA, 2015).

#### 5.1.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 29 a 31 serão exibidas as morfologias dos suportes comerciais suportes catalíticos SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e SZ90.

Na figura 29, foi observado que a morfologia do suporte SnO<sub>2</sub> consistiu principalmente em partículas relativamente pequenas (HUANG et al., 2016). Enquanto que o suporte ZrO<sub>2</sub> (Figura 30) exibiu partículas com tamanho maior. Foi notado duas categorias de partículas: as menores exibiram o formato esférico, enquanto as partículas maiores apresentaram plano de clivagem. Este resultado também corrobora com os baixos valores de área superficial obtidos (Ver tabela 11), e com o aumento na relação do tamanho de cristalito por partícula, indicando a coalescência de grãos, frente ao aumento da porcentagem de dopante e da temperatura de calcinação no sistema (SZ90).

A dopagem do material (Figura 31) proporcionou um aumento no tamanho dessas partículas exibindo tamanhos distintos (LI; FAN; CAI, 2013). Para este sistema também foi observado a formação de agregados, devido à

alta temperatura e tempo de calcinação. De acordo com AGRAHARI et al. (2015), o tamanho de grão e a aglomeração das partículas aumentam com o acréscimo da temperatura de calcinação.

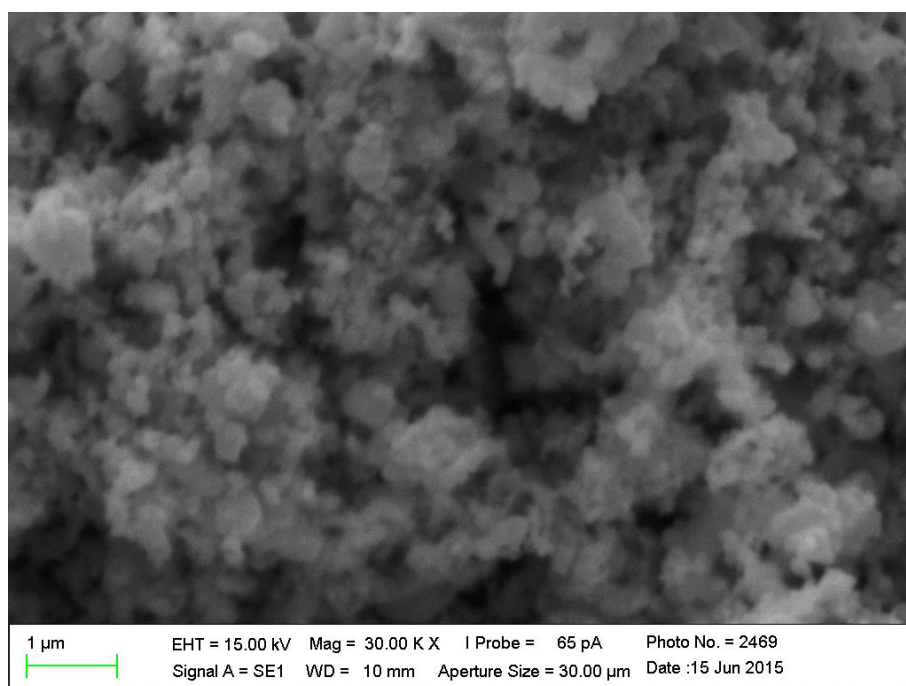
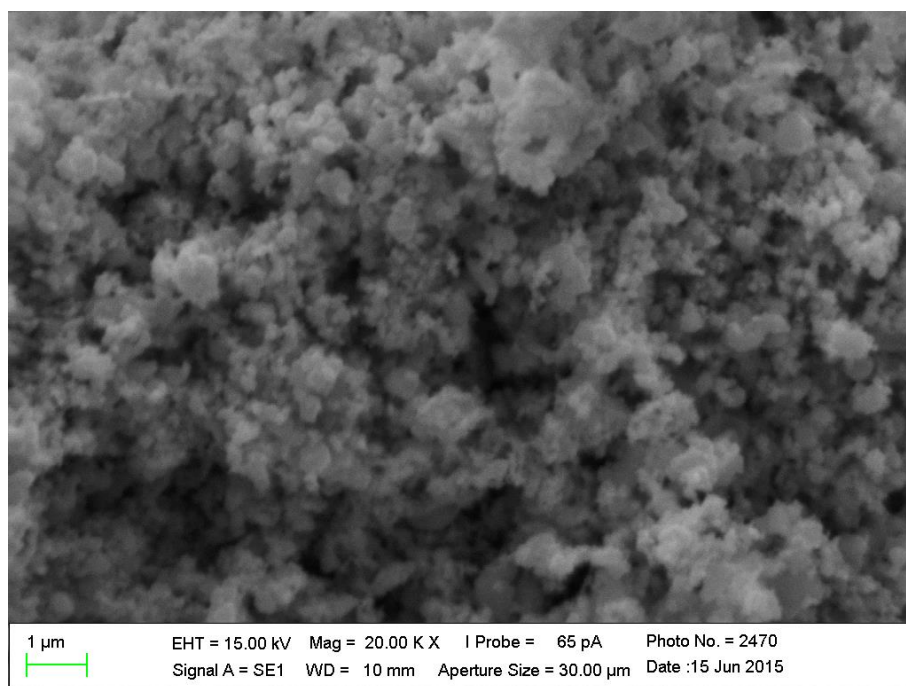


Figura 29. Micrografias do suporte comercial  $\text{SnO}_2$ .

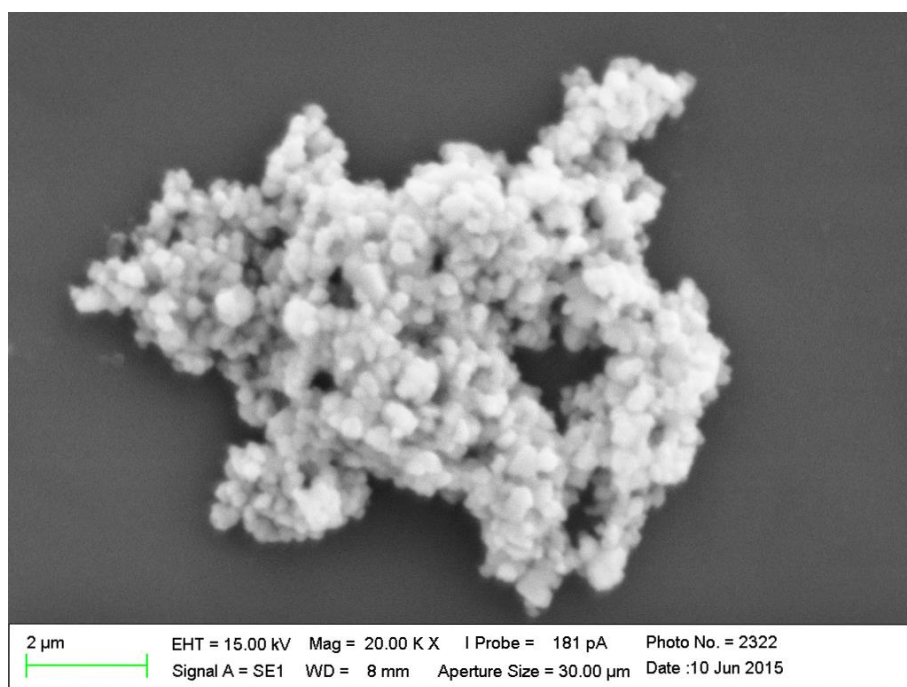
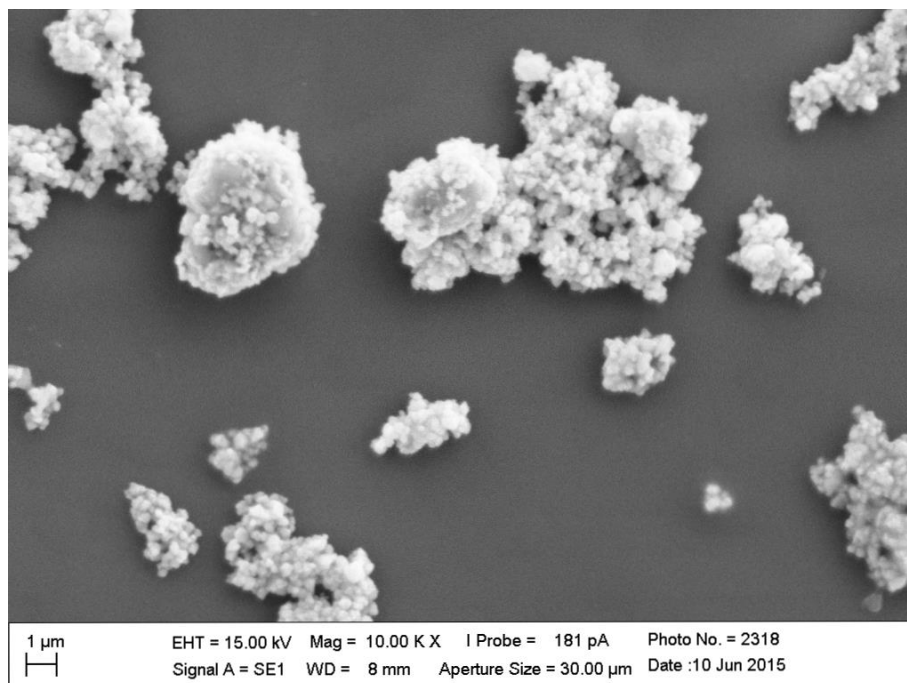


Figura 30. Micrografias do suporte comercial  $\text{ZrO}_2$ .

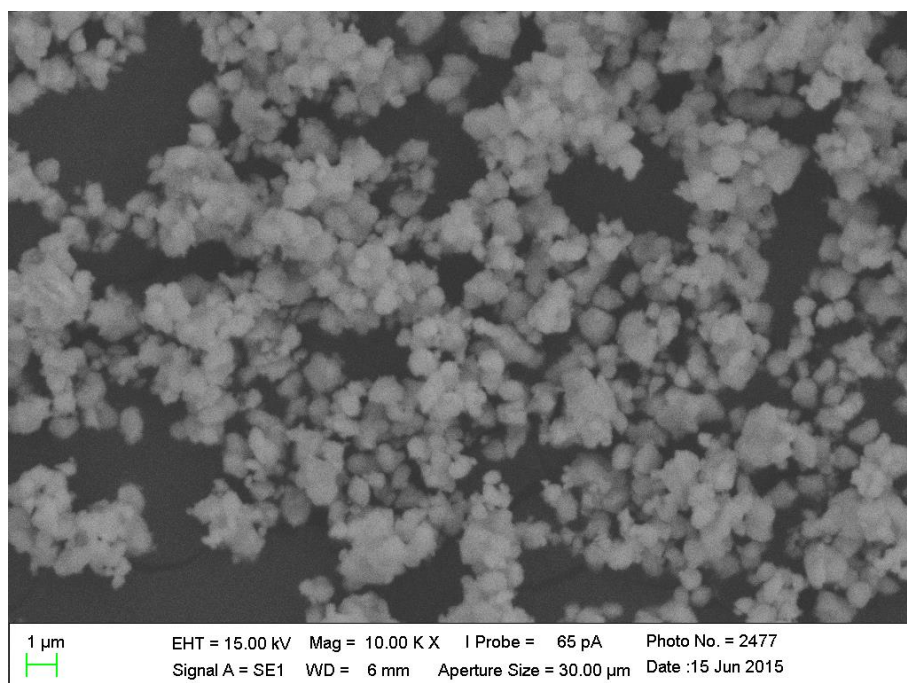
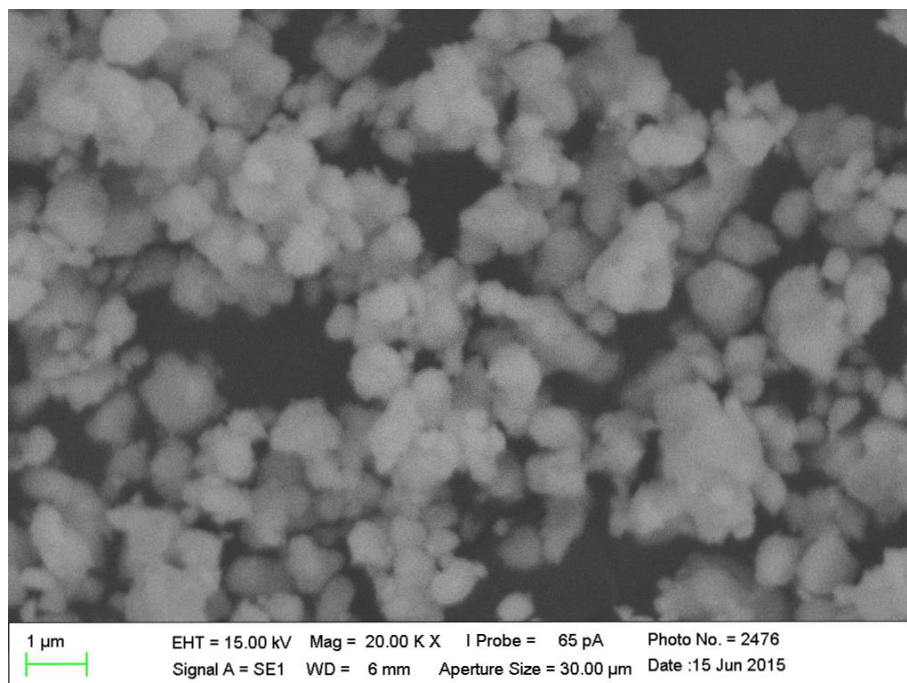


Figura 31. Micrografias do suporte sintetizado SZ90.

### 5.1.1.7 Área superficial (BET)

Os resultados da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) dos suportes  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ , SZ95, SZ90 e ZS95 estão apresentados na Tabela 11. Comumente, os valores de área superficial são dependentes do método de síntese. Materiais que são preparados em altas temperaturas de calcinação exibem baixos valores de área superficial, devido ao aumento do tamanho das partículas (SHI; LIN, 2011). De acordo com a literatura, o decréscimo do  $S_{BET}$  pode ser atribuído ao crescimento dos grãos resultantes do processo de sinterização. Além do fator temperatura interferir na área superficial, também deve-se considerar, neste caso, que o aumento no teor de dopante em todos os sistemas, influenciou diretamente na diminuição da área superficial dos materiais (LOPES et al., 2016).

Portanto, os fatores como tipo de síntese (reação do estado sólido), temperaturas elevadas de calcinação (1200 e 1300°C) e o aumento de dopagem (5 e 10%) utilizado no preparo dos suportes catalíticos levaram à obtenção de baixos valores de  $S_{BET}$ .

Com o aumento do dopante, foi observado um aumento na relação  $\frac{D_{BET}}{T_c}$  (relação de cristalitos por partícula) para os sistemas SZ95 e SZ90, apresentando em torno de 5,0 e 7,0 cristalitos por partícula, respectivamente. Bem como para o sistema ZS95 que também apresentou um aumento em relação ao  $ZrO_2$ , indicando a ocorrência de uma coalescência de grãos.

Tabela 11. Valores da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) dos suportes catalíticos.

| Suportes | $S_{BET}$<br>( $m^2.g^{-1}$ ) | Volume total de poro<br>( $cm^3.g^{-1}$ ) | Diâmetro médio de poro<br>(nm) | $D_{BET}$<br>(nm) | $\frac{D_{BET}}{T_c}$ |
|----------|-------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------|
| $SnO_2$  | 4,79                          | 1,10                                      | 6,94                           | 178               | 2,4                   |
| SZ95     | 2,52                          | 0,58                                      | 7,83                           | 343               | 4,9                   |
| SZ90     | 2,04                          | 4,25                                      | 8,34                           | 428               | 6,7                   |
| $ZrO_2$  | 4,79                          | 1,11                                      | 6,59                           | 210               | 3,4                   |
| ZS95     | 1,78                          | 4,35                                      | 9,77                           | 687               | 8,7                   |

No próximo tópico, serão apresentadas as caracterizações referentes ao conjunto fase ativa / suporte catalítico.

## 5.2 Caracterização dos catalisadores impregnados

### 5.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os catalisadores utilizados para serem impregnados nos suportes catalíticos foram as perovskitas  $\text{SrSnO}_3$  puro e dopado com 10% de cobre com estequiometria  $\text{Sr}_{0.90}\text{Sn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ .

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores impregnados nos suportes catalíticos permitiram uma avaliação a longo alcance do material. Vale salientar que todos os materiais impregnados foram calcinados a 800°C durante 4 horas.

O estanato de estrôncio (SSO) apresentou picos de difração em: 22,0°; 31,3°; 44,9°; 50,5°; 55,7°; 65,4°; 74,3°, referente aos respectivos planos (1 1 0), (2 0 0), (2 2 0), (2 2 2), (3 1 2), (4 0 0) e (3 3 2), da carta JCPDS 01-77-1798 de fase ortorrômbica. O estanato dopado com cobre (SSCO) apresentou os picos em: 22,0°; 31,3°; 44,8°; 50,5°; 55,7°; 65,4°C; 74,3°C, corroborando com os mesmos planos encontrados para o sistema puro e com a literatura (ALVES et al., 2009a). Portanto, a dopagem com 10% de cobre não acarretou na modificação estrutural do estanato de estrôncio (Figura 32).

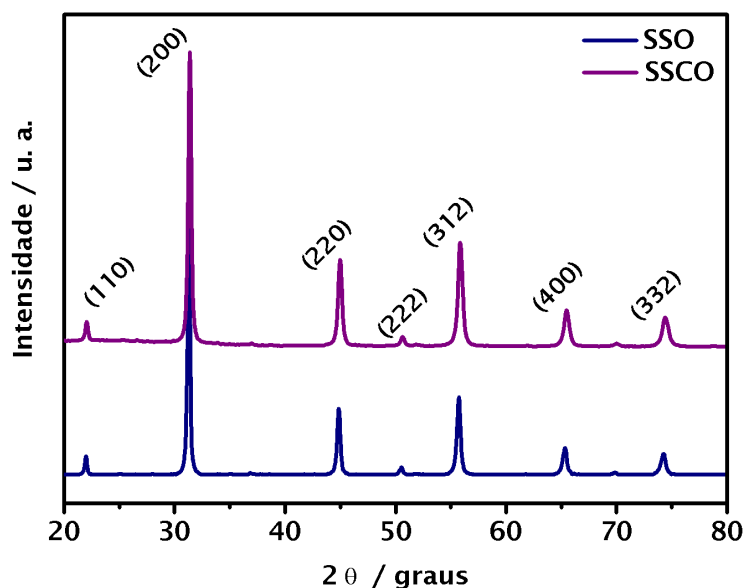


Figura 32. Difratogramas de raios-X das fases ativas calcinadas a 800°C / 4 horas.

Os DRX das perovskitas SSO e SSCO suportadas em  $\text{SnO}_2$ , SZ95 e SZ90 são apresentadas na Figura 33 (a), (b) e (c). Foi observado que os estanatos puro e dopados, impregnados nos suportes catalíticos apresentaram a cassiterita ( $\text{t-SnO}_2$ ) como fase majoritária de acordo com a ficha JCPDS 041-1445. Além dos planos de difração da cassiterita foram observados também picos de baixa intensidade relativos à perovskita  $\text{SrSnO}_3$  de fase ortorrômbica, com grupo espacial  $Pbnm$ , de acordo com a ficha JCPDS 01-77-1798. Os picos indexados da perovskita foram: 31,3°; 44,9° e 55,6° referentes aos planos  $hkl$  (200), (220) e (312). O aparecimento desses picos é um indicativo que houve a impregnação da perovskita no suporte catalítico, porém, devido à baixa proporção porcentual da fase ativa (10:90 perovskita/suporte) são observados poucos picos e com baixa intensidade.

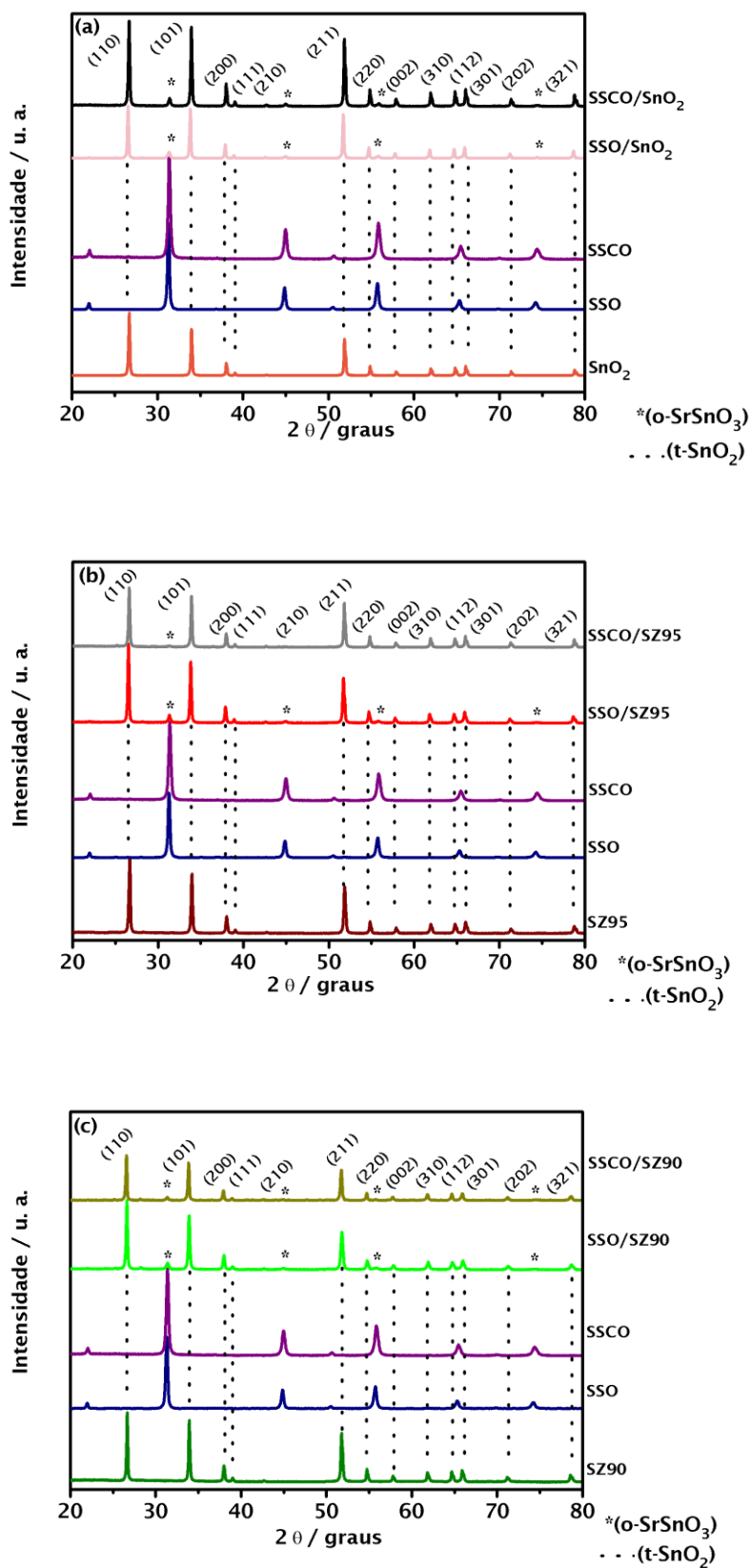


Figura 33. Difrátogramas de raios-X das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) SnO<sub>2</sub>; (b) SZ95; (c) SZ90 calcinados a 800°C/ 4 horas.

Os DRX das perovskitas (SSO e SSCO) suportadas em  $\text{ZrO}_2$  e ZS95 são apresentadas na figura 34 (a) e (b). Foi observado nestes sistemas apenas picos referentes à  $\text{ZrO}_2$  monoclinica, de acordo com as fichas JCPDS 00-037-1484. A partir do difratograma não foi possível observar a existência da impregnação, já que não apareceu picos relacionados à perovskita  $o\text{-SrSnO}_3$ . Porém, é importante ressaltar que a análise de DRX é um diagnóstico do material a longo alcance. Possivelmente, esses picos podem estar sobrepostos aos picos da zircônia, inviabilizando sua observação.

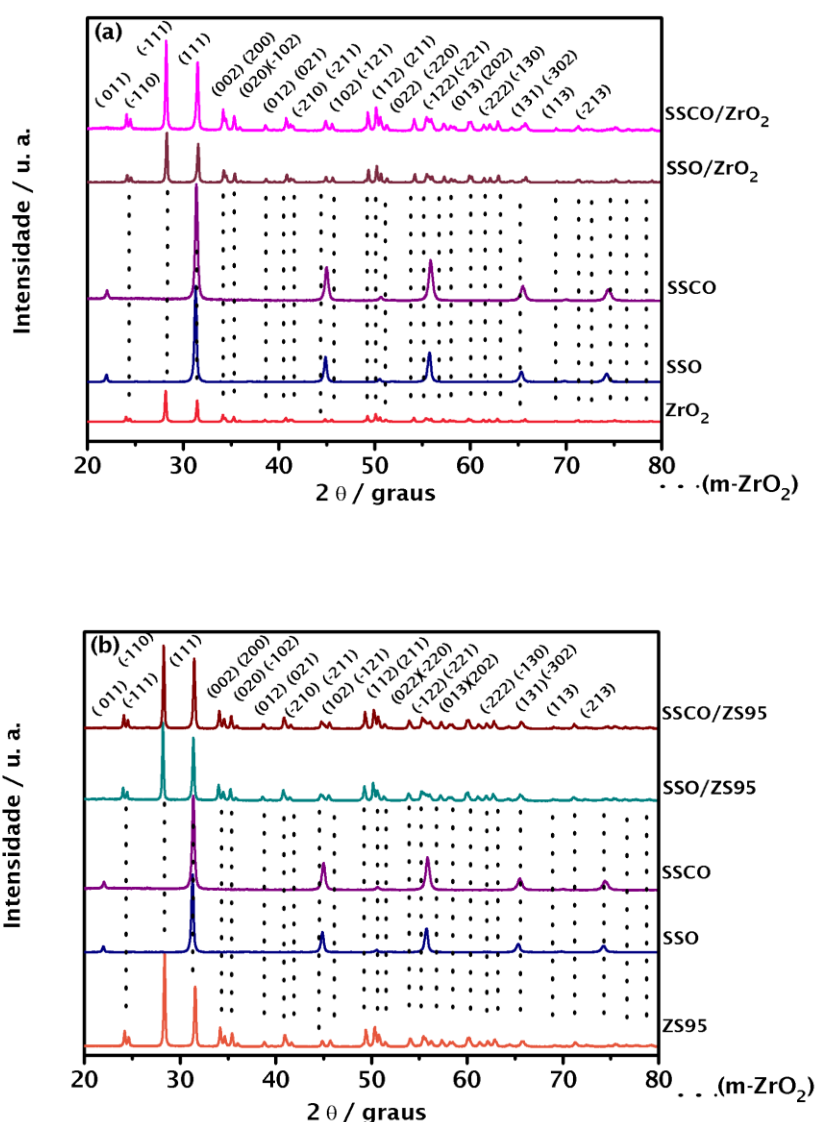


Figura 34. Difratogramas de raios-X das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a)  $\text{ZrO}_2$  e (b) ZS95 calcinados a  $800^\circ\text{C}$ / 4 horas.

### 5.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região de infravermelho das perovskitas SSO e SSCO (Figura 35), e as perovskitas impregnadas nos suportes SnO<sub>2</sub>, SZ95, SZ90, ZrO<sub>2</sub> e ZS95 são apresentados na Figura 36 e 37.

São esperados, para as perovskitas do tipo ABO<sub>3</sub>, três modos vibracionais, são eles:  $\nu_1$  que é relacionado ao estiramento B-O;  $\nu_2$  atribuído a ligação B-O-B; e  $\nu_3$  relacionado a ligação A-BO<sub>3</sub> (SALES et al., 2014).

Em torno de 1630 cm<sup>-1</sup> as bandas encontradas são atribuídas à água adsorvida no material (ALVES et al., 2009b). De acordo com NYQUIST & KAGEL (1971), as bandas de carbonato (A-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) estão localizadas na região de 1320-1530, 1040-1100 e 800-890 cm<sup>-1</sup>. As vibrações do grupo estanato (SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) são observados como bandas de alta intensidade, nas regiões de 300-400 cm<sup>-1</sup> e 600-700 cm<sup>-1</sup>. Na região de 530 cm<sup>-1</sup> está localizada o modo vibracional do estiramento da ligação Sn-O (ALVES et al., 2009b).

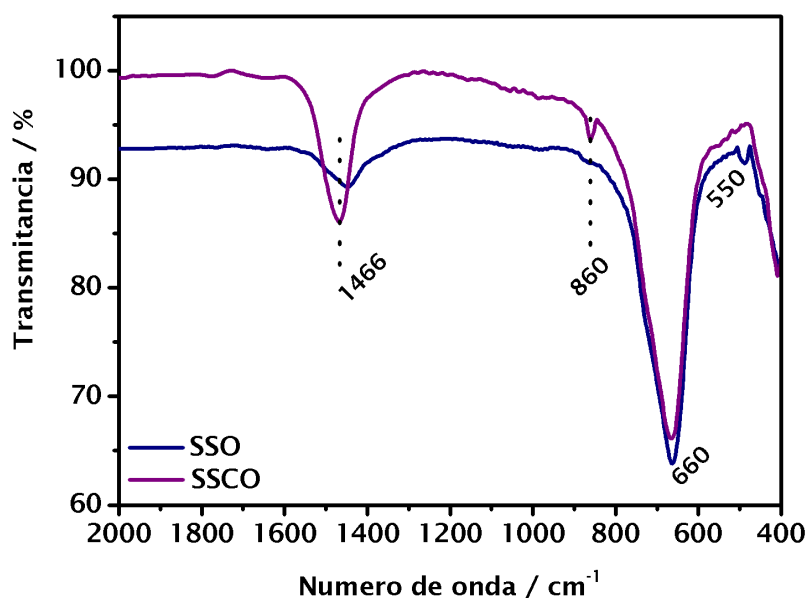


Figura 35. Espectros vibracionais na região do infravermelho das fases ativas calcinadas a 800°C / 4 horas.

Neste trabalho foram encontradas absorções na região de 1466 e 860 cm<sup>-1</sup> referentes à banda de carbonato (Figura 35) (NYQUIST & KAGEL, 1971). Essas bandas apresentaram-se mais intensas no SSCO. Foi observado um

aumento na intensidade das bandas de carbonato no SSCO, sendo atribuído à entrada do cobre na rede. Absorções em  $660\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento Sn-O (ALVES et al., 2009b). Ainda de acordo com a literatura, esta banda é característica da estrutura ortorrômbica do estanato de estrôncio, em que os octaedros estão distorcidos ou inclinados (efeito Jahn-Teller). Foi observado um ombro na região de  $550\text{ cm}^{-1}$ , que normalmente está associado aos octaedros distorcidos (RIBEIRO, 2011).

Para as perovskitas SSO e SSCO impregnadas em  $\text{SnO}_2$ , foram observadas praticamente as mesmas bandas referentes aos modos vibracionais da ligação Sn-O, encontradas na fase tetragonal do  $\text{SnO}_2$  dos suportes, são elas:  $660$ ,  $615$ ,  $560$  e  $520\text{ cm}^{-1}$ . Nas amostras SSO/ $\text{SnO}_2$  e SSCO/ $\text{SnO}_2$  (Figura 36 a), foi observado o aparecimento das bandas em torno de  $1461$  e  $858\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-O do grupo carbonato. Estes resultados são indicativos que ambas perovskitas foram impregnadas no suporte ( $\text{SnO}_2$ ). No sistema SSO/ $\text{SnO}_2$ , foi observado que a banda em torno  $530\text{ cm}^{-1}$  torna-se mais definida, também foi observado que a banda em torno de  $660\text{ cm}^{-1}$  se torna mais intensa que a banda em  $615\text{ cm}^{-1}$ , acredita-se que seja devido à banda referente ao estiramento Sn-O do  $\text{SrSnO}_3$ , como visto anteriormente no espectro do  $\text{SrSnO}_3$  (Figura 35). Já no sistema SSCO/ $\text{SnO}_2$ , foi observada a perda na definição das bandas localizadas de  $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , exibindo um alargamento em toda a região de observação referente aos modos vibracionais do  $\text{SnO}_2$ .

Nas amostras SSO/SZ95 e SSCO/SZ95 (Figura 36 b), foram atribuídas bandas de absorção semelhantes às encontradas no suporte ZS95, da t- $\text{SnO}_2$  e m- $\text{ZrO}_2$ . Para a SSCO/SZ95 foi observado que a banda em  $669\text{ cm}^{-1}$  se mostrou mais definida em comparação a de  $612\text{ cm}^{-1}$ , assim como a análise feita anteriormente, que pode ser atribuída à contribuição da banda referente ao estiramento Sn-O da perovskita, localizada em  $660\text{ cm}^{-1}$ . A impregnação do material foi novamente confirmada por meio do aparecimento de bandas de carbonato em  $1452$  e  $858\text{ cm}^{-1}$ .

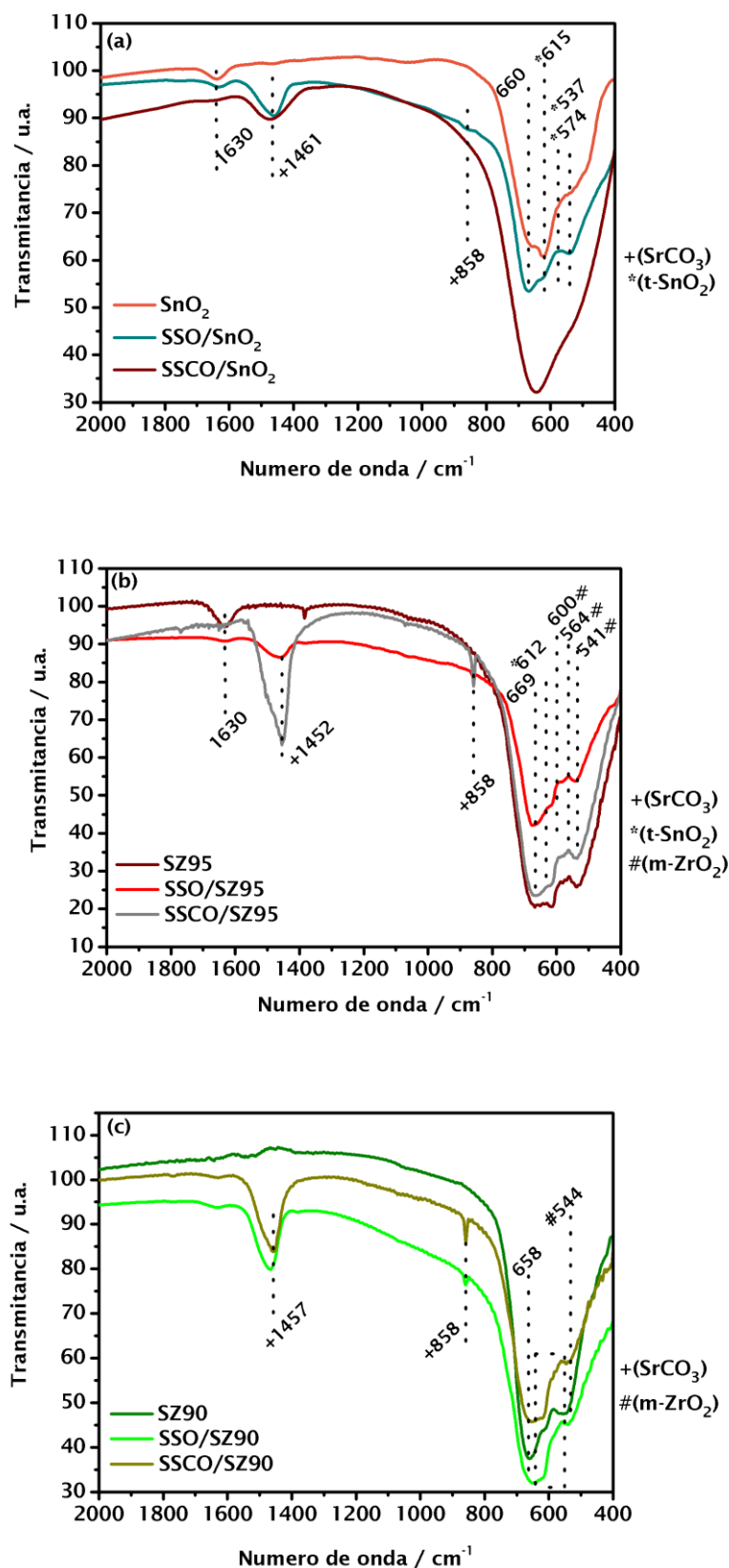


Figura 36. Espectros vibracionais na região do infravermelho das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a)  $\text{SnO}_2$ ; (b)  $\text{SZ95}$ ; (c)  $\text{SZ90}$ , calcinados a 800°C / 4 horas.

Para o material SSO/SZ90 e SSCO/SZ90 (Figura 36 c) também foi observado o aumento da definição da banda em  $658\text{ cm}^{-1}$ , com um suave deslocamento ou decréscimo no número de onda. Também foi observada que a região em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  se tornou mais definida após o processo de impregnação, atribuída à contribuição do estiramento Sn-O da perovskita.

Para os espectros das amostras SSO/ $\text{ZrO}_2$  e SSCO/ $\text{ZrO}_2$  (Figura 37 a), SSO/ZS95 e SSCO/ZS95 (Figura 37 b) foram atribuídos os modos vibracionais encontrados nos suportes  $\text{ZrO}_2$  e ZS95, em torno de:  $1630$ ,  $745$ ,  $450$ - $517$ ,  $570\text{ cm}^{-1}$ . Nas amostras SSO/ZS95 e SSCO/ZS95 foi observada, na região entre  $600$ - $500\text{ cm}^{-1}$ , uma melhoria na definição das bandas. Assim como todos os outros materiais, a impregnação foi confirmada através do aparecimento de bandas relativas ao carbonato.

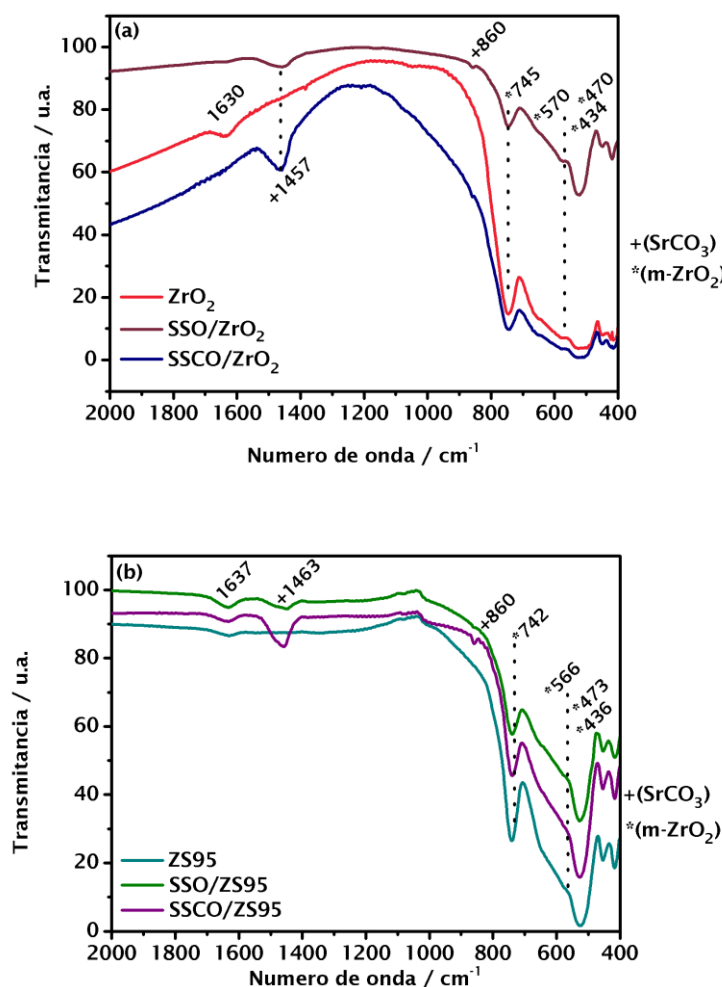


Figura 37. Espectros vibracionais na região do infravermelho das fases ativas impregnadas sobre os suportes (a)  $\text{ZrO}_2$  e (b) ZS95, calcinados a  $800^\circ\text{C}$  / 4 horas.

### 5.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das perovskitas SSO e SSCO estão apresentados na Figura 38 e os catalisadores impregnados na Figura 39.

A perovskita ortorrômbica  $\text{SrSnO}_3$  apresenta 11 modos ativos no Raman, exibindo em 150, 168, 220, 257, 305, 403, 511, 596, 713 e 890  $\text{cm}^{-1}$  (ZHANG; TANG; YE, 2006). Nem todos os modos ativos sempre são observados devido à sobreposição e a baixa polarizabilidade de alguns modos (SALES et al., 2014).

De acordo com MOREIRA et al. (2011), o  $\text{SrSnO}_3$  ortorrômbico (o- $\text{SrSnO}_3$ ) apresenta 24 modos ativos no Raman  $\Gamma = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ . Para este autor, o pico em 223  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao modo  $A_g$  correspondente ao movimento ‘tesoura’ pertencente aos grupos de Sn-O-Sn. Em 252 e 259  $\text{cm}^{-1}$  também são referentes ao modo  $A_g$ , sendo que estão relacionadas com a flexão da ligação O-Sn-O e Sn-O-Sn, respectivamente. Modos em 304, 398 e 401  $\text{cm}^{-1}$  são correspondentes ao modo torsional de  $\text{SnO}_3^{2-}$  (LOBO et al., 2015). Modos referentes ao carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ) podem ser encontrados em 189, 1074, 1180  $\text{cm}^{-1}$  (ALVES et al., 2009a)(UDAWATTE; KAKIHANA; YOSHIMURA, 2000).

Tabela 12. Frequências e modos reportados na literatura da perovskita o- $\text{SrSnO}_3$  (MOREIRA et al., 2011).

| Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Modos vibracionais |
|----------------------------------|--------------------|
| 113, 416                         | $B_{2g}$           |
| 151, 320                         | $B_{1u}$           |
| 158, 449, 701                    | $B_{3g}$           |
| 199                              | $B_{3u}$           |
| 223                              | $A_g$              |
| 250, 574                         | $B_{2u}$           |
| 572                              | $A_u$              |

A partir da indexação dos picos no espectro Raman do  $\text{SrSnO}_3$  (SSO) e  $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$  (SSCO), observa-se, nesse trabalho, o aparecimento de modos

ativos nas frequências:  $116\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo de rede da ligação  $\text{Sr-SnO}_3$  ( $B_{2g}$ ), os modos em  $222$  e  $250\text{ cm}^{-1}$  são referentes à ligação  $\text{Sn-O-Sn}$  ( $A_g$ ). Na região de  $318$ ,  $322$  e  $333$  ( $B_{1u}$ ),  $396$  ( $A_g$ ),  $416$  ( $B_{2g}$ ) e  $450\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{3g}$ ) foram encontradas absorções referentes ao modo torsional  $\text{SnO}_3$ , e o modo em  $574\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao estiramento  $\text{Sn-O}$  ( $B_{2u}$ ). Também foram observados os modos na região de  $150$ ,  $180$  e  $703\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ).

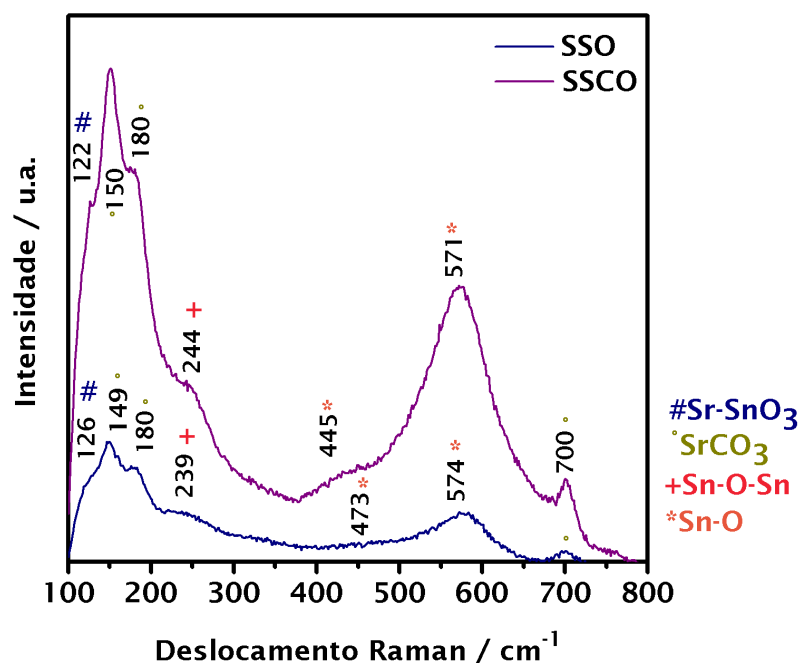


Figura 38. Espectros Raman das fases ativas calcinados a  $800^\circ\text{C}$  / 4 horas.

Na Figura 39 (a) foi observado que os materiais  $\text{SSO}/\text{SnO}_2$  e  $\text{SSCO}/\text{SnO}_2$  apresentaram os principais modos referentes ao suporte  $\text{SnO}_2$  nas frequências em torno de  $112$ ,  $473$  ( $E_g$ ),  $500$ ,  $550$ ,  $630$  ( $A_{1g}$ ),  $695$  e  $773\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{2g}$ ). Assim como visto nos espectros IV, foi analisado também nessas amostras picos de baixa intensidade relacionados aos modos vibracionais da perovskita ortorrômbica ( $o\text{-SrSnO}_3$ ), em:  $148$  e  $180\text{ cm}^{-1}$  referentes ao carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ); em  $223$  e  $256\text{ cm}^{-1}$ , os modos atribuídos a ligação  $\text{Sn-O-Sn}$  ( $A_g$ ); em  $336$  ( $B_{1u}$ ) e  $390\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ) absorções relativas ao modo torsional  $\text{SnO}_3$ . A única diferença entre  $\text{SSO}/\text{SnO}_2$  e  $\text{SSCO}/\text{SnO}_2$  foram pequenos deslocamentos na frequência.

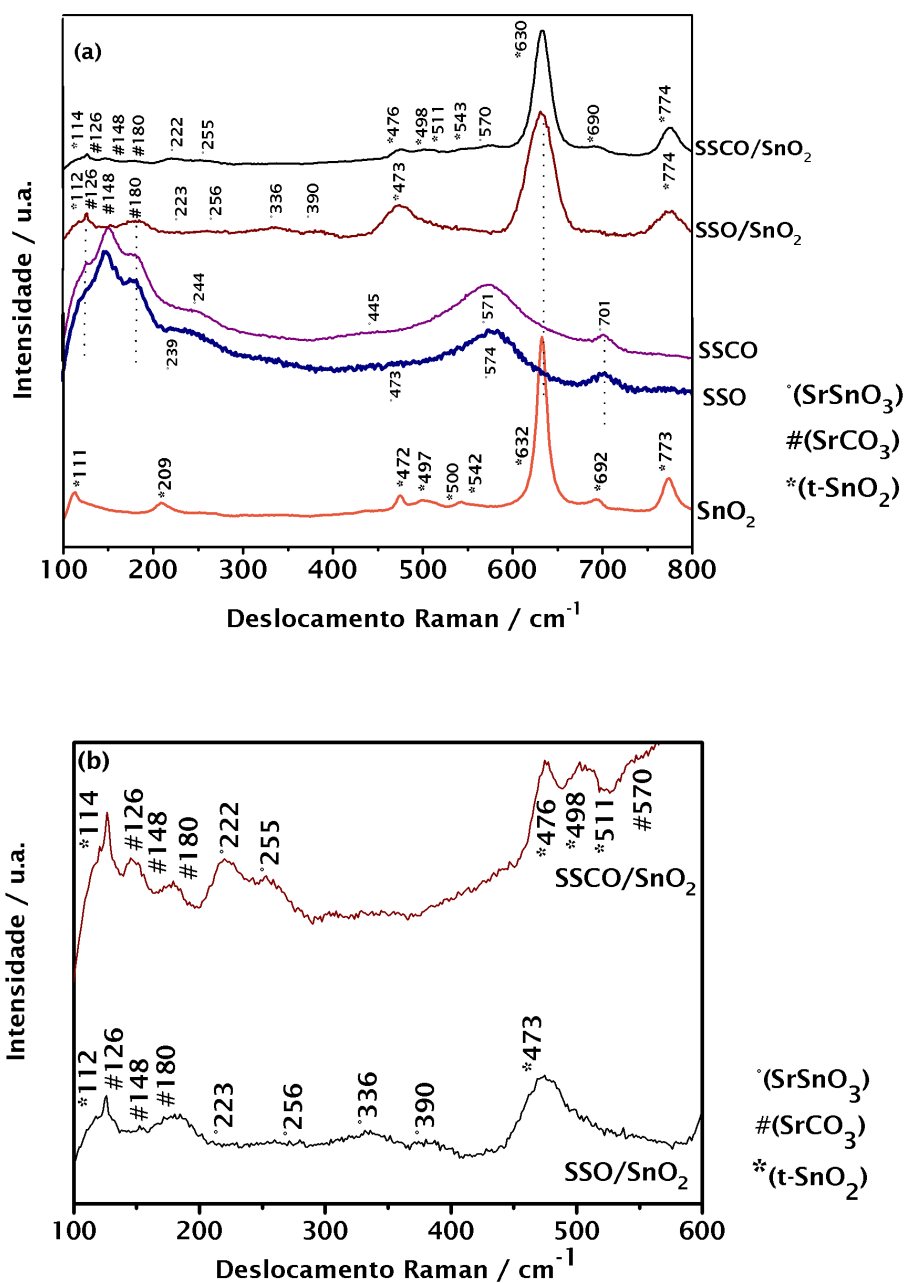


Figura 39. Espectros Raman das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) SnO $_2$ ; (b) Ampliação da região 100-600  $\text{cm}^{-1}$  calcinados a 800°C / 4 horas.

Tabela 13. Frequências encontradas nos catalisadores impregnados sobre SnO<sub>2</sub>, SZ95 e SZ90.

| Catalisadores         | Frequências (cm <sup>-1</sup> ) | Modos           | o-SrSnO <sub>3</sub> | t-SnO <sub>2</sub> | m-ZrO <sub>2</sub> |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| SSO/SnO <sub>2</sub>  | 112                             | Não atribuído   |                      | X                  |                    |
|                       | 126, 148, 180*                  | Não atribuído   | X                    |                    |                    |
|                       | 223, 390                        | A <sub>g</sub>  | X                    |                    |                    |
|                       | 256                             | B <sub>2u</sub> | X                    |                    |                    |
|                       | 336                             | B <sub>1u</sub> | X                    |                    |                    |
|                       | 473                             | E <sub>g</sub>  |                      | X                  |                    |
|                       | 630                             | A <sub>1g</sub> |                      | X                  |                    |
|                       | 774                             | B <sub>2g</sub> |                      | X                  |                    |
| SSCO/SnO <sub>2</sub> | 114                             | Não atribuído   |                      | X                  |                    |
|                       | 126, 148, 180*                  | Não atribuído   | X                    |                    |                    |
|                       | 222                             | A <sub>g</sub>  | X                    |                    |                    |
|                       | 255                             | B <sub>2u</sub> | X                    |                    |                    |
|                       | 476, 498, 511                   | E <sub>g</sub>  |                      | X                  |                    |
|                       | 543                             | Não atribuído   |                      | X                  |                    |
|                       | 570                             | A <sub>u</sub>  | X                    |                    |                    |
|                       | 630                             | A <sub>1g</sub> |                      | X                  |                    |
|                       | 690                             | A <sub>2u</sub> |                      | X                  |                    |
|                       | 774                             | B <sub>2g</sub> |                      | X                  |                    |
|                       |                                 |                 |                      |                    |                    |
| SSO/SZ95              | 124 <sup>#</sup>                | Não atribuído   |                      |                    | X                  |
|                       | 540                             | Não atribuído   |                      | X                  |                    |
|                       | 147*                            | Não atribuído   | X                    |                    |                    |
|                       | 178, 183                        | A <sub>g</sub>  |                      |                    | X                  |
|                       | 632, 690                        | A <sub>1g</sub> |                      | X                  |                    |
|                       | 222, 261, 305, 333, 343, 383    | B <sub>g</sub>  |                      |                    | X                  |
|                       | 473, 500                        | E <sub>g</sub>  |                      | X                  |                    |
|                       | 774                             | B <sub>2g</sub> |                      | X                  |                    |
| SSCO/SZ95             | 124 <sup>#</sup>                | Não atribuído   |                      |                    | X                  |
|                       | 545                             | Não atribuído   |                      | X                  |                    |
|                       | 148, 706*                       | Não atribuído   | X                    |                    |                    |
|                       | 170, 558                        | A <sub>g</sub>  |                      |                    | X                  |
|                       | 224, 255, 310, 385              | B <sub>g</sub>  |                      |                    | X                  |
|                       | 473, 511                        | E <sub>g</sub>  |                      | X                  |                    |
|                       | 630, 680                        | A <sub>1g</sub> |                      | X                  |                    |
|                       | 778                             | B <sub>2g</sub> |                      | X                  |                    |

|           |                                               |                 |   |   |   |
|-----------|-----------------------------------------------|-----------------|---|---|---|
| SSO/SZ90  | 122                                           | Não atribuído   |   |   | X |
|           | 148*                                          | Não atribuído   | X |   |   |
|           | 178 <sup>#</sup> , 301                        | A <sub>g</sub>  |   |   | X |
|           | 223, 256, 335 <sup>#</sup> , 382 <sup>#</sup> | B <sub>g</sub>  |   |   | X |
|           | 473, 504                                      | E <sub>g</sub>  |   | X |   |
|           | 549                                           | Não atribuído   |   | X |   |
|           | 632, 694                                      | A <sub>1g</sub> |   | X |   |
|           | 772                                           | B <sub>2g</sub> |   | X |   |
| SSCO/SZ90 | 125                                           | Não atribuído   |   |   | X |
|           | 144*                                          | Não atribuído   | X |   |   |
|           | 183 <sup>#</sup> , 303                        | A <sub>g</sub>  |   |   | X |
|           | 223, 335 <sup>#</sup> , 381 <sup>#</sup>      | B <sub>g</sub>  |   |   | X |
|           | 473, 500                                      | E <sub>g</sub>  |   | X |   |
|           | 534, 559                                      | Não atribuído   |   | X |   |
|           | 630, 695                                      | A <sub>1g</sub> |   | X |   |
|           | 773                                           | B <sub>2g</sub> |   | X |   |

(<sup>#</sup>) referente à contribuição de modos da perovskita e do suporte

(\*) referente ao SrCO<sub>3</sub>.

Para os materiais SSO/SZ95, SSCO/SZ95 (Figura 40 a), foram atribuídos modos referentes ao suporte SZ95. A diferença principal foi a presença de modos relativos ao SrCO<sub>3</sub> em 148 e 706 cm<sup>-1</sup> observados com maior definição no SSCO/SZ95. É importante ressaltar também que após a impregnação, as bandas apresentaram um alargamento, o que pode ser proveniente da interação da perovskita com o suporte. Na Figura 40 (b), foi possível fazer a análise do SSO/SZ90 e SSCO/SZ90, em que foram observados com maior precisão, os modos referentes ao suporte SZ90. Não foi possível indexar modos referentes à perovskita, o que foi atribuído à sobreposição dos picos de ambos os materiais, que estão inviabilizando essa visualização.

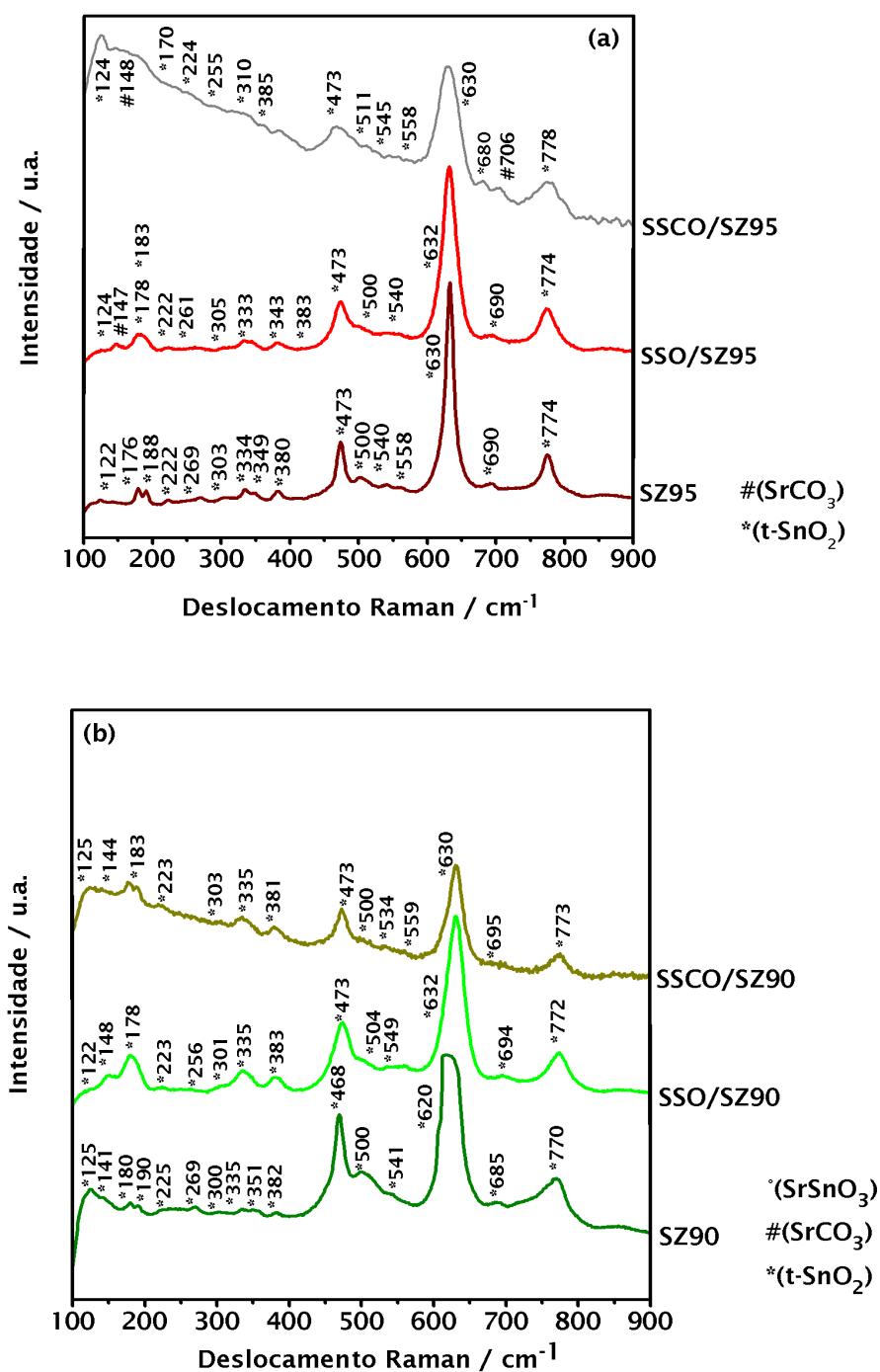


Figura 40. Espectros Raman das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) SZ95 e (b) SZ90 calcinados a  $800^\circ\text{C}$  / 4 horas.

Para os catalisadores SSO/ $\text{ZrO}_2$  e SSCO/ $\text{ZrO}_2$  (Figura 41 a), foram observados modos atribuídos à fase monoclinica do suporte  $\text{ZrO}_2$  em

aproximadamente: 182, 337, 384, 478, 555, 630 e 762  $\text{cm}^{-1}$ . Não foi possível observar modos referentes à perovskita, sendo atribuído à sobreposição de picos.

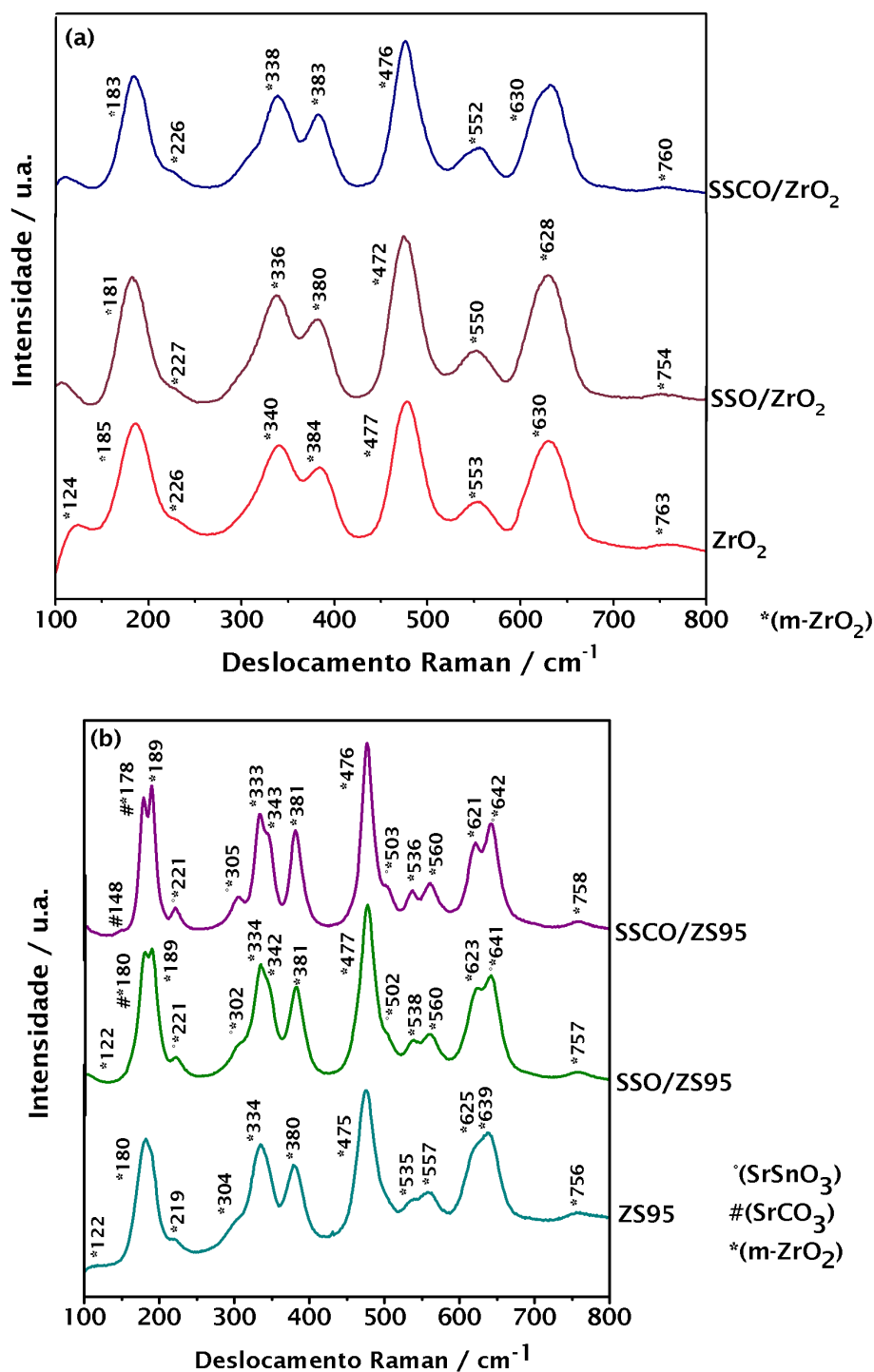


Figura 41. Espectros Raman das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) ZrO<sub>2</sub> e (b) ZS95 calcinados a 800°C / 4 horas.

Nos catalisadores SSO/ZS95 e SSCO/ZS95 (Figura 41 b), foram observados modos relativos ao suporte ZS95. Além disso, também foram apresentadas algumas regiões com desdobramento de picos em 180, 189, 536, 560, 620, 641  $\text{cm}^{-1}$ . Somente após a impregnação foi que esses desdobramentos puderam ser observados, já que eles apresentaram uma melhor definição. Os modos na região de 220 e 300  $\text{cm}^{-1}$  também se mostraram mais definidos, devido a interação do suporte com a perovskita. Ainda, foi possível indexar o modo em 148  $\text{cm}^{-1}$  referente ao carbonato de estrôncio, proveniente da perovskita.

Tabela 14. Frequências encontradas nos catalisadores impregnados sobre  $\text{ZrO}_2$  e ZS95.

| Catalisadores         | Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ )                                                      | Modos          | o-SrSnO <sub>3</sub> | t-SnO <sub>2</sub> | m-ZrO <sub>2</sub> |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| SSO/ZrO <sub>2</sub>  | 181, 472, 550, 628, 754                                                               | A <sub>g</sub> |                      |                    | X                  |
|                       | 227, 336, 380                                                                         | B <sub>g</sub> |                      |                    | X                  |
| SSCO/ZrO <sub>2</sub> | 183, 476, 552, 630, 760                                                               | A <sub>g</sub> |                      |                    | X                  |
|                       | 226, 338, 383                                                                         | B <sub>g</sub> |                      |                    | X                  |
| SSO/ZS95              | 122                                                                                   | Não atribuído  |                      |                    | X                  |
|                       | 180 <sup>#</sup> , 189, 477, 502 <sup>#</sup> , 560, 623, 641 <sup>#</sup> , 757      | A <sub>g</sub> |                      |                    | X                  |
|                       | 221 <sup>#</sup> , 302 <sup>#</sup> , 334, 342, 381, 538                              | B <sub>g</sub> |                      |                    | X                  |
| SSCO/ZS95             | 148 <sup>*</sup>                                                                      | Não atribuído  | X                    |                    |                    |
|                       | 178 <sup>#</sup> , 189, 476, 503 <sup>#</sup> , 536, 560, 621, 642 <sup>#</sup> , 758 | A <sub>g</sub> |                      |                    | X                  |
|                       | 221 <sup>#</sup> , 305 <sup>#</sup> , 333, 343, 381                                   | B <sub>g</sub> |                      |                    | X                  |

(<sup>#</sup>) referente à contribuição de modos da perovskita e do suporte

(<sup>\*</sup>) referente ao SrCO<sub>3</sub>

#### 5.2.4 Espectroscopia de Absorção no UV-visível (UV-Vis)

Na Figura 42, pode-se observar os espectros UV-Vis das fases ativas SSO e SSCO que apresentaram o *gap*, 3,5 e 1,8 eV, respectivamente. Geralmente, perovskitas do tipo ABO<sub>3</sub> sofrem redução nos valores de *band gap* devido ao processo de dopagem, já que a substituição ocorrida nos sítios A

e/ou B podem influenciar diretamente na estrutura de bandas, pois alteram a simetria do óxido e ocasionam a formação de defeitos (vacâncias) (CHEN et al., 2011).

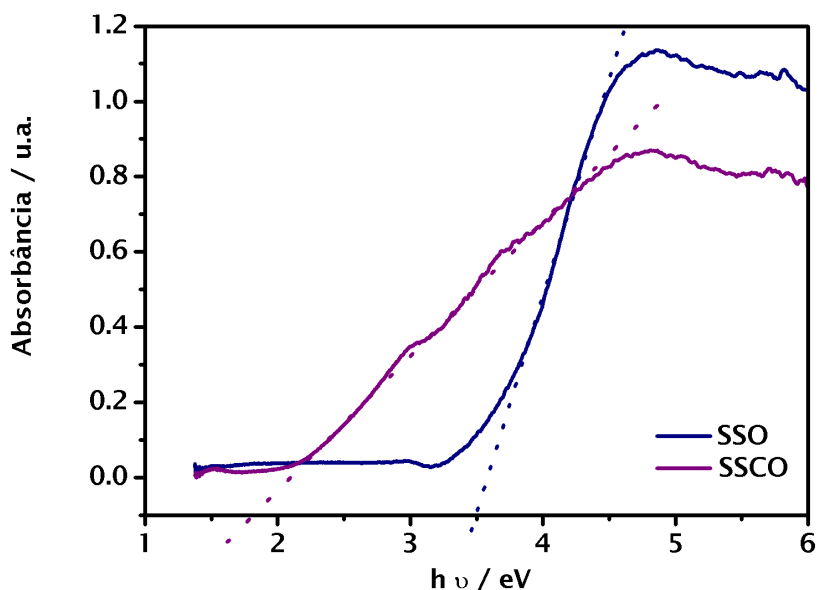


Figura 42. Espectros de absorção UV-vis das fases ativas calcinadas a 800°C / 4 horas.

Os espectros de UV-Vis dos catalisadores impregnados são apresentados na Figura 43 e 44. Foram analisados o *band gap* dos materiais, a partir do método de Wood e Tauc.

Os catalisadores SSO/SnO<sub>2</sub> e SSCO/SnO<sub>2</sub> apresentaram um pequeno decréscimo no valor do *gap* (3,4 eV) se comparado ao valor do *gap* do suporte SnO<sub>2</sub> (3,6 eV) (CHETRI; CHOUDHURY, 2013). Para os materiais SSO/SZ95 e SSCO/SZ95, obteve-se o mesmo valor do suporte SZ95 (3,4 eV), enquanto que SSO/SZ90 exibiu menor valor e o SSCO/SZ90 apresentou o valor do suporte SZ90, sendo 2,9 e 3,4 eV, respectivamente.

Para os catalisadores SSO/ZrO<sub>2</sub> e SSCO/ZrO<sub>2</sub>, observou-se valores abaixo do suporte ZrO<sub>2</sub> (5,0 eV) (GIONCO et al., 2013). Para os materiais SSO/ZS95 e SSCO/ZS95, foram observados os valores, de 3,6 e 3,2 eV, respectivamente, ambos menores do que o do suporte ZS95 (4,3 eV).

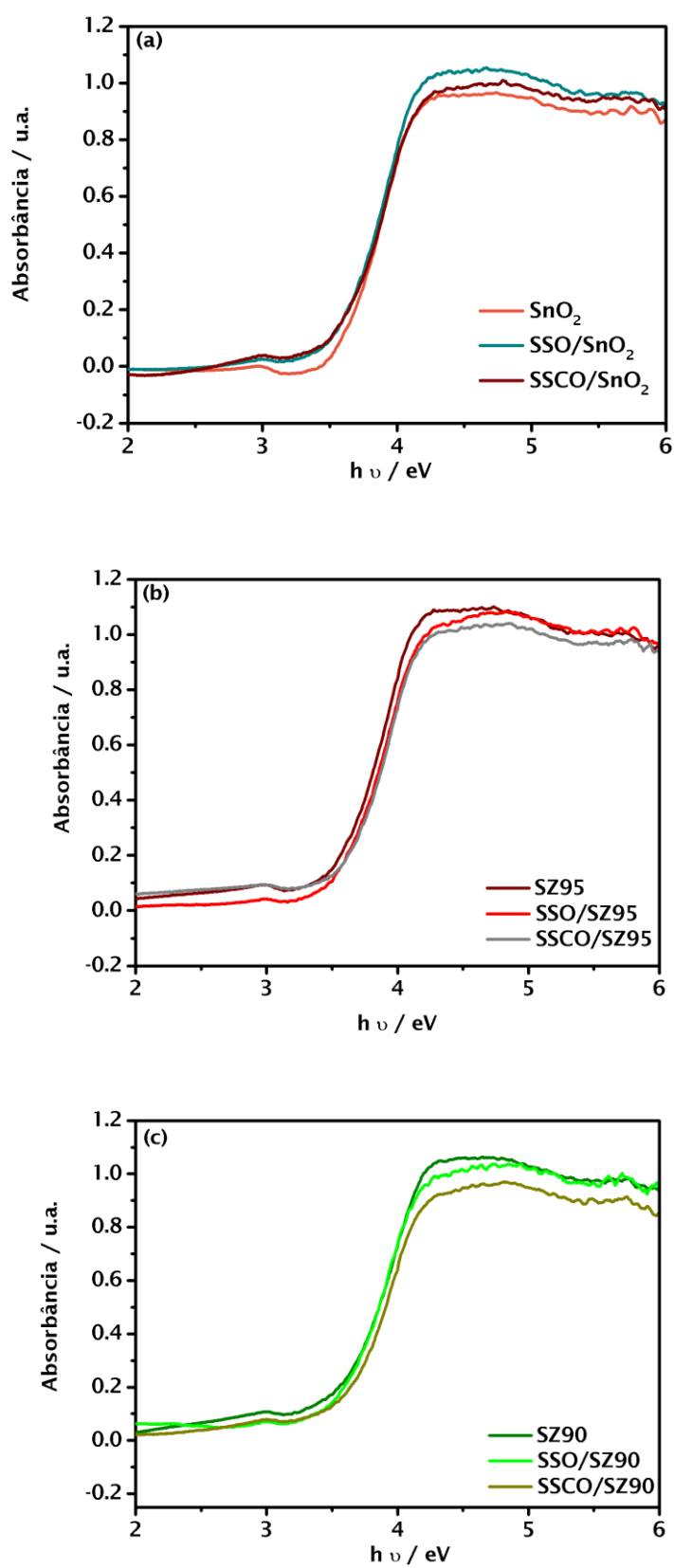


Figura 43. Espectros de absorção UV-vis das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a)  $\text{SnO}_2$ ; (b)  $\text{SZ95}$ ; (c)  $\text{SZ90}$  calcinados a  $800^\circ\text{C}$  / 4 horas.

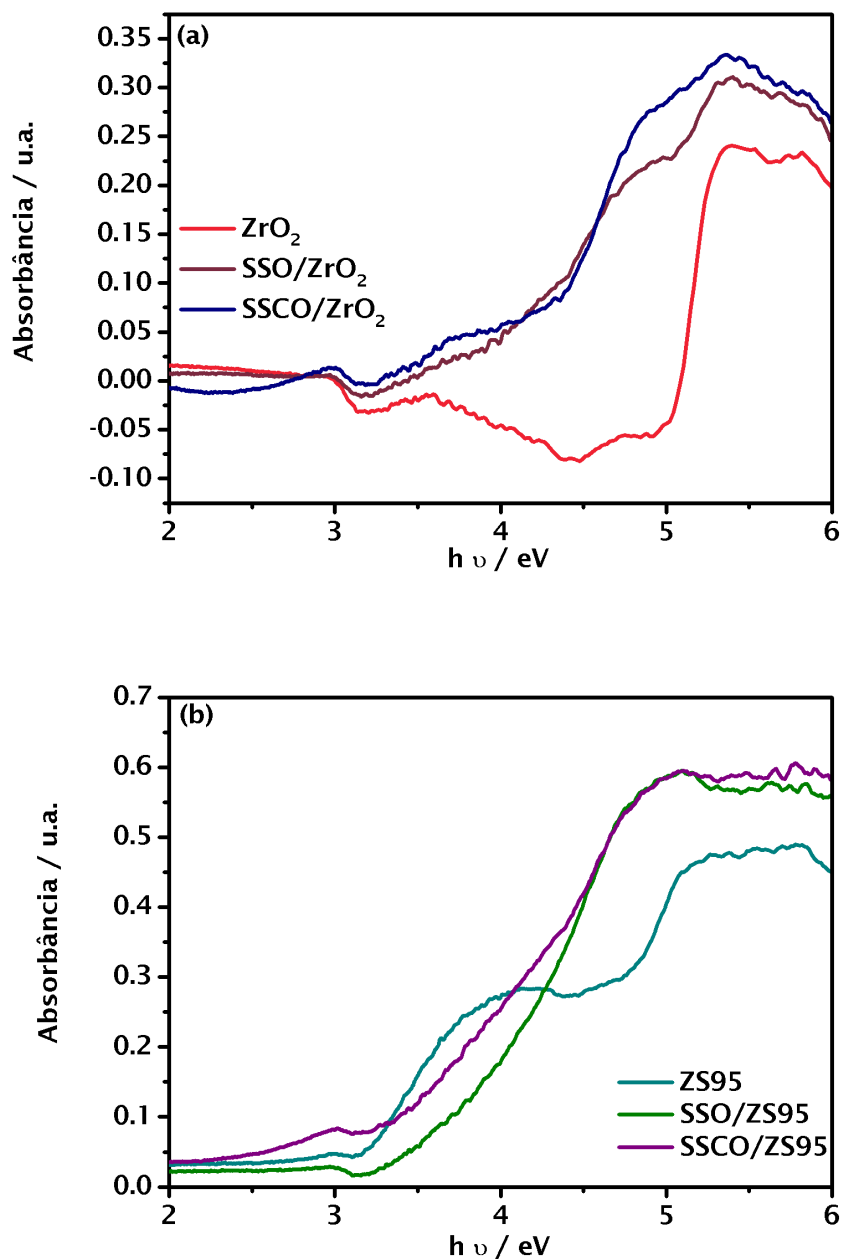


Figura 44. Espectros de absorção UV-vis das fases ativas impregnadas sobre os suportes catalíticos (a) ZrO<sub>2</sub> e (b) ZS95 calcinados a 800°C / 4 horas.

Portanto, o decréscimo exibido no gap dos materiais estudados indica a possível formação de níveis intermediários dentro da região da banda de valência e de condução (HOMO-LUMO). Em todos os materiais foi possível observar a concordância dos valores com seus respectivos suportes.

### 5.3 Aplicação dos catalisadores mássicos e impregnados na descoloração do corante têxtil Remazol Amarelo Ouro (RNL)

Os catalisadores utilizados para serem aplicados no processo fotocatalítico foram os suportes ( $\text{SnO}_2$ , SZ95 e SZ90), ( $\text{ZrO}_2$  e ZS95), as fases ativas  $\text{SrSnO}_3$  puro (SSO) e dopado com 10% de cobre (SSCO), e os seus respectivos materiais impregnados (SSO/ $\text{SnO}_2$ , SSCO/ $\text{SnO}_2$ , SSO/SZ95, SSCO/SZ95, SSO/SZ90, SSCO/SZ90, SSO/ $\text{ZrO}_2$ , SSCO/ $\text{ZrO}_2$ , SSO/ZS95 e SSCO/ZS95).

Geralmente, materiais suportados podem ser mais eficientes do que os fotocatalisadores na forma mássica, devido à melhor dispersão da fase ativa proporcionando a exposição dos sítios ativos. Sendo assim, a principal finalidade foi promover a redução do tempo nas reações fotocatalíticas do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL) empregando materiais suportados.

As Figuras 45 a 50 exibem os espectros UV-Vis da solução do corante após irradiação UVC durante o tempo de 1, 2 e 4 horas, empregando as fases ativas, os suportes, e os materiais impregnados.

A porcentagem de descoloração da solução do corante Remazol Amarelo Ouro (10 ppm) foi calculada mediante a análise da absorbância do comprimento de onda na região de 411 nm, correspondente à região do visível (400-800 nm). Esse processo de descoloração é atribuído à quebra da ligação do grupo cromóforo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) encontrado na molécula deste corante têxtil (SALES et al., 2014).

Neste trabalho, para os testes de fotólise, ou seja, apenas a irradiação UVC sobre a solução do corante (sem catalisador) nos tempos de 1 e 2 horas não foi observado descoloração (0%), enquanto que no tempo de 4 horas foi obtido 1% de descoloração (Figura 45).

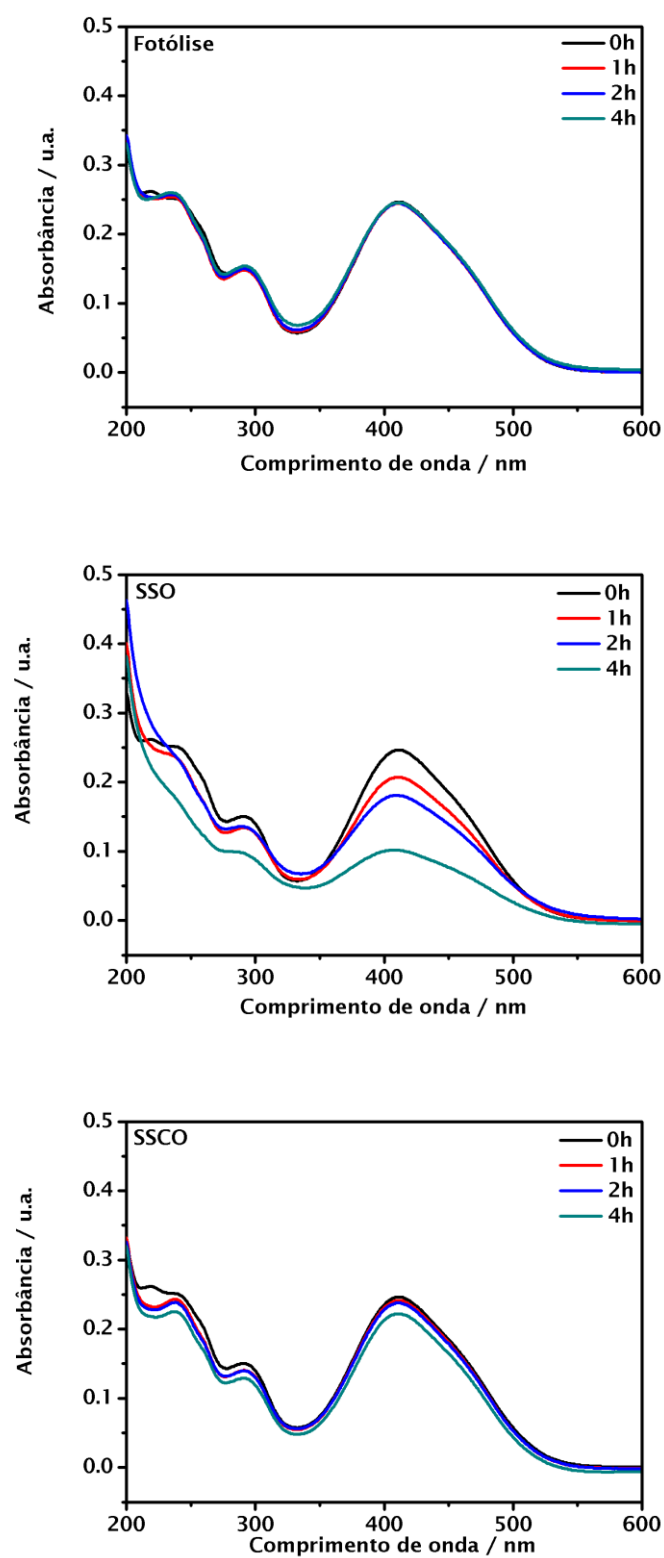


Figura 45. Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC da fotólise e fases ativas.

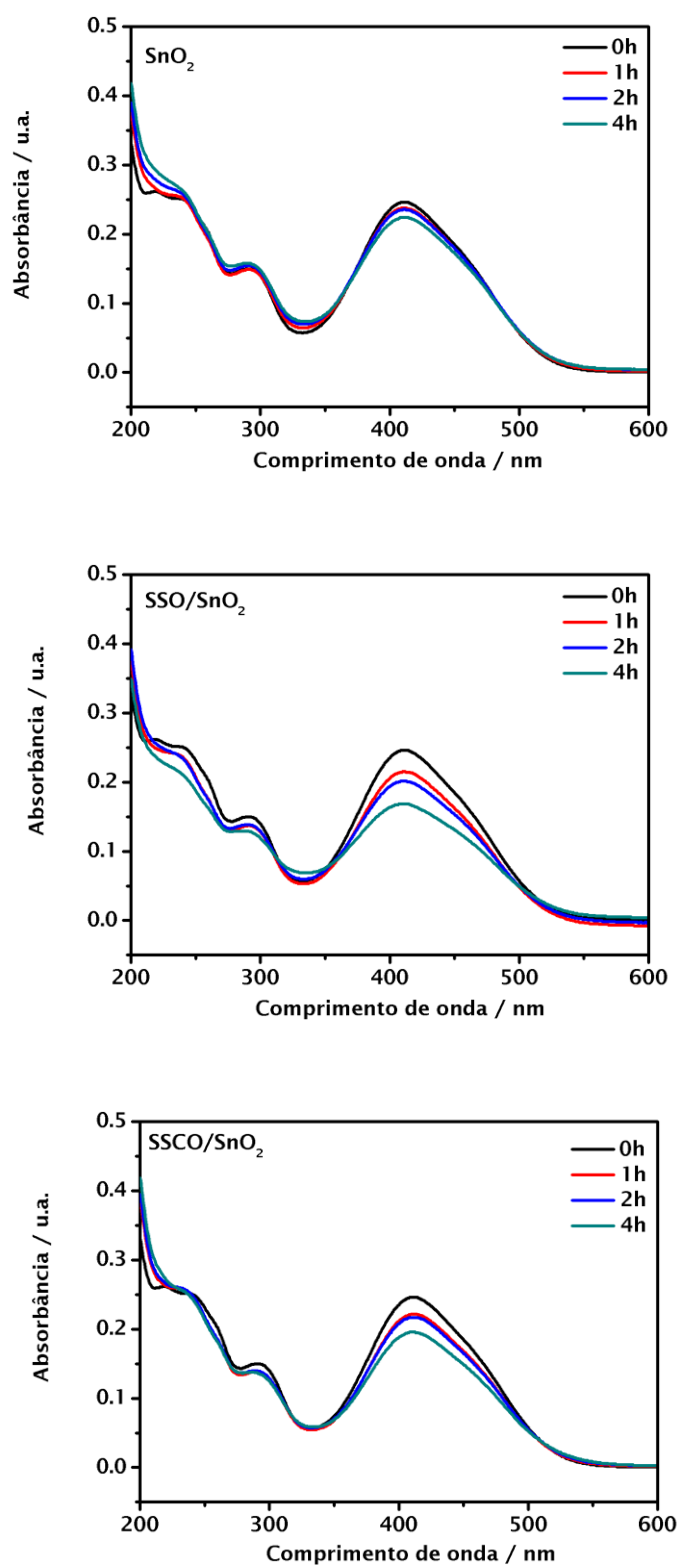


Figura 46. Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre SnO<sub>2</sub>.

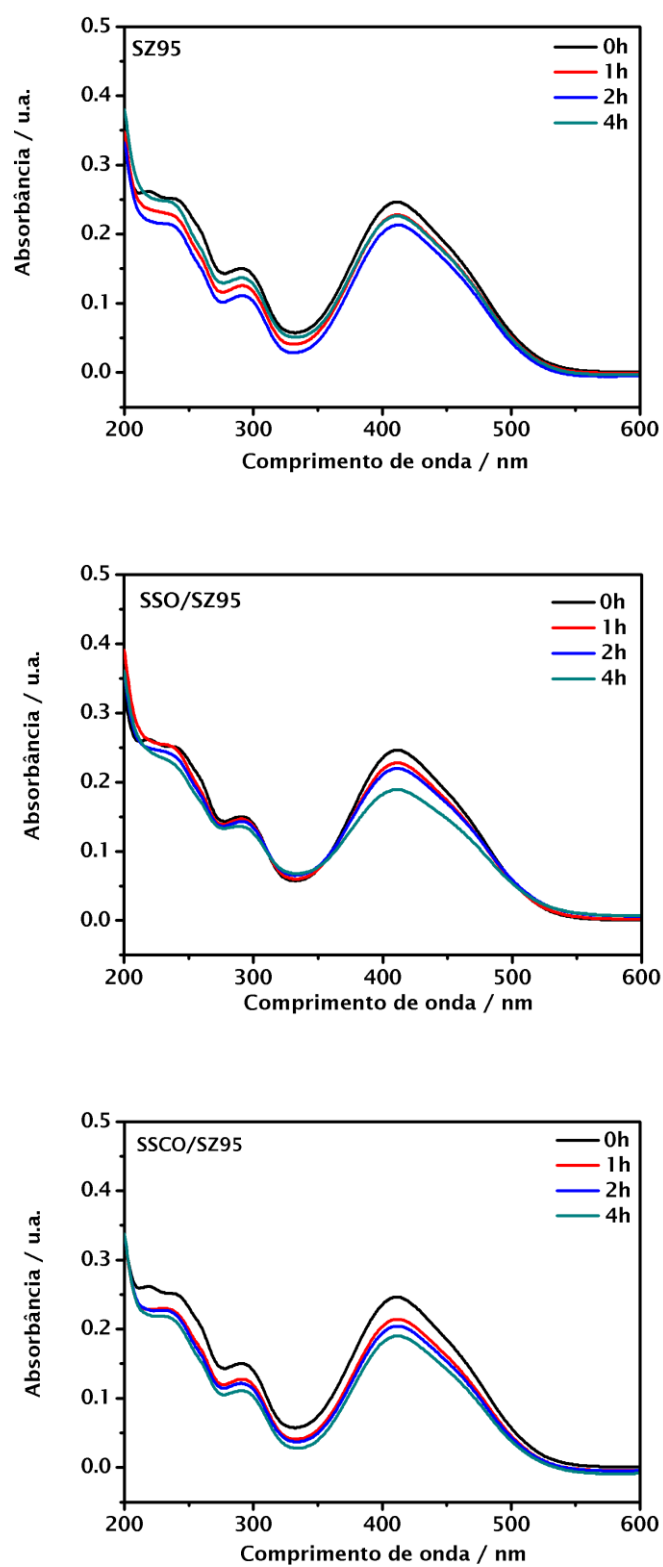


Figura 47. Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre SZ95.

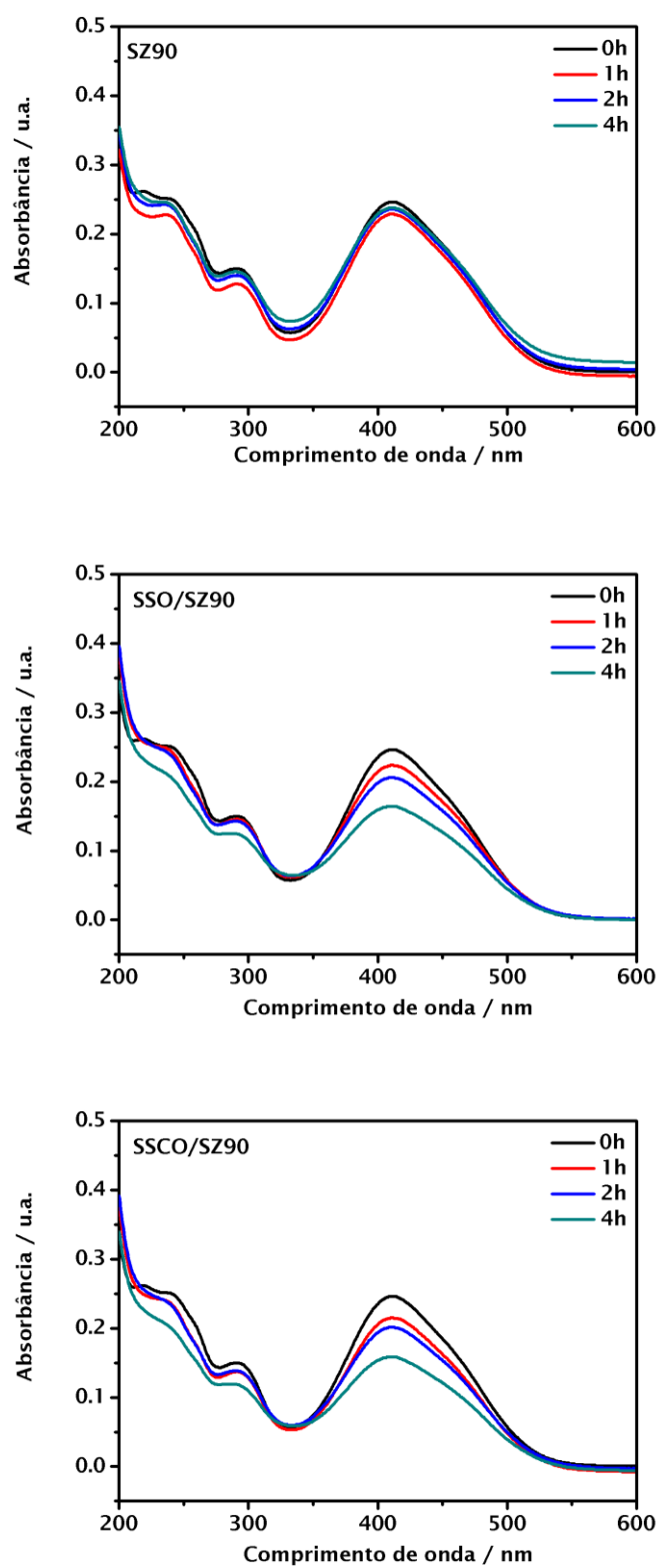


Figura 48. Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre SZ90.

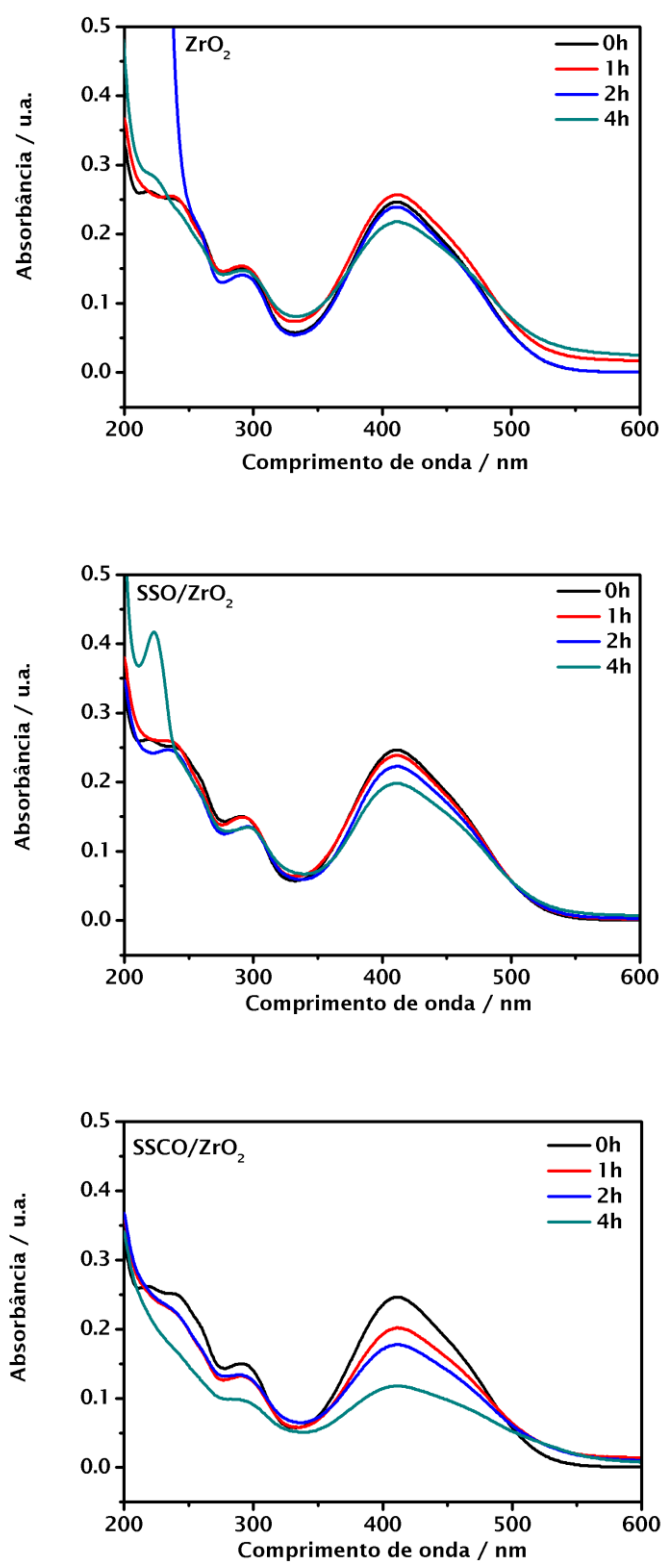


Figura 49. Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre  $\text{ZrO}_2$ .

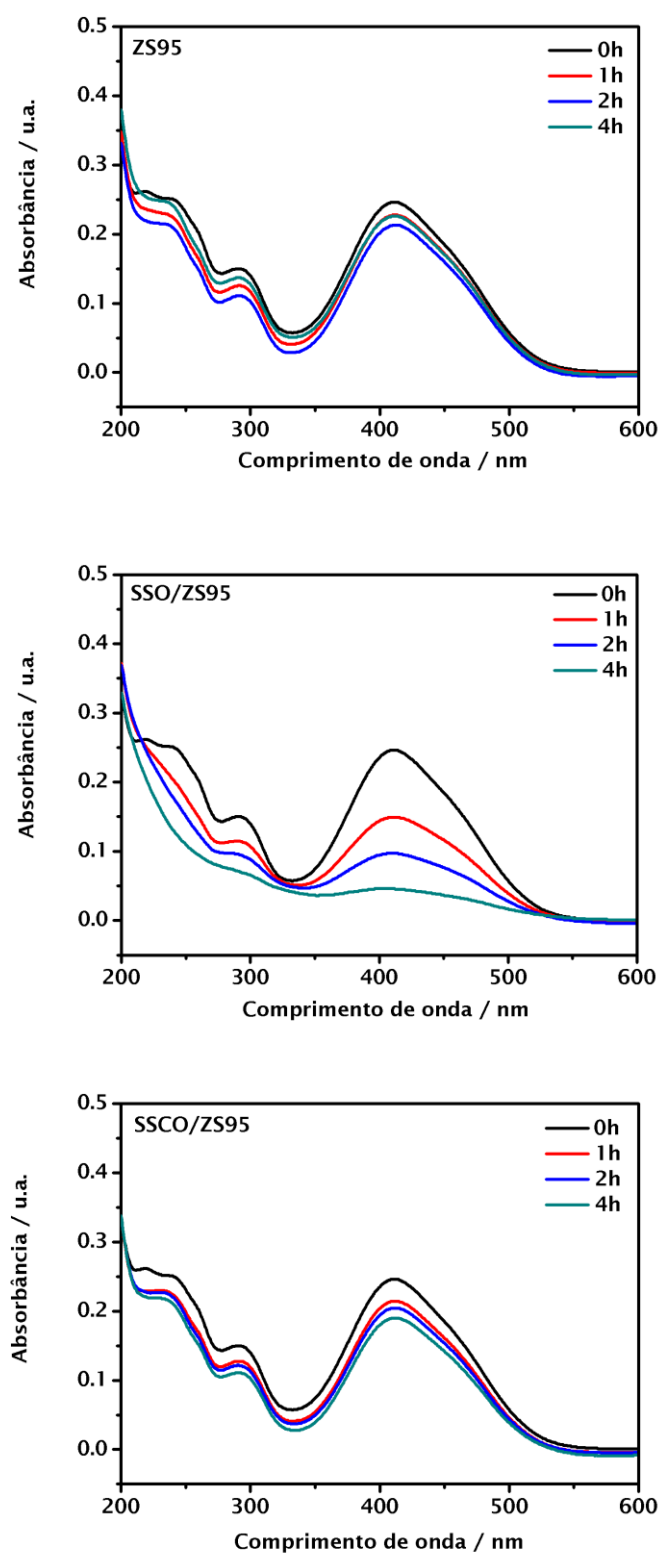


Figura 50. Espectros de UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro após 1, 2 e 4 horas de irradiação UVC dos materiais impregnados sobre ZS95.

Pode-se observar que o SSO provocar a diminuição da banda em 238, 292 e 411 nm, principalmente no período de 4 horas (Figura 45). Esse material apresentou 58% de eficiência fotocatalítica no tempo de 4 horas. De acordo com a literatura, essa eficiência pode estar relacionada com os octaedros distorcidos  $\text{SnO}_6$  presente na estrutura da perovskita (ZHANG; TANG; YE, 2006). Estudos recentes comprovaram que o  $\text{SrSnO}_3$  preparado pelo método Pechini modificado, promoveu a diminuição em 98% da banda de 411 nm do corante Remazol Amarelo Ouro após 10 horas de irradiação (TEXEIRA, 2015). Ainda, de acordo com SALES (2014), o  $\text{SrSnO}_3$  obtido por reação do estado sólido, apresentou 38% de descoloração do corante RNL no tempo de 5 horas.

O SSCO apresentou pequena descoloração, o que pode estar relacionado com o valor de seu *band gap*, 1,8 eV, sugerindo que é um material desorganizado, devido a dopagem. E esta desordem pode acarretar na formação de níveis intermediários na região do *gap*, favorecendo a recombinação dos pares elétron-buraco, e interferindo no processo fotocatalítico. Segundo SEFTEL et al. (2008), para que um processo fotocatalítico seja eficiente é necessário que o semicondutor seja cristalino pois isto minimizaria a recombinação. De fato, materiais com baixa cristalinidade, geralmente apresentam níveis intermediários no *band gap*, acarretando na recombinação. A propriedade redox do cobre ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$ ) também pode ter influenciado na recombinação. Além desses fatores, este material também apresentou dificuldades de dispersão na solução do corante (caráter hidrofóbico), o que inviabilizou sua interação com o corante.

Todos os suportes ( $\text{SnO}_2$ , SZ95, SZ90,  $\text{ZrO}_2$  e ZS95) apresentaram baixas porcentagens de descoloração. Esse resultado pode estar relacionado ao baixo valor de *gap* desses materiais, que favorece a recombinação.

Com a impregnação das perovskitas foi observado um aumento da descoloração em todos os tempos, considerando que existe apenas 10% da fase ativa. As perovskitas suportadas no sistema  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$ , que apresentaram as melhores eficiências fotocatalíticas foram SSO/SZ90 e SSCO/SZ90, exibiram 33 e 36% de descoloração no tempo de 4 horas, respectivamente.

Foi observado que o  $\text{ZrO}_2$  (Figura 49) apresentou uma modificação no perfil da banda de 238 nm nos tempos de 2 e 4 horas. Porém, apresentou apenas 11% de descoloração durante 4 horas. Com a dopagem deste material, o ZS95 apresentou um pequeno aumento nos tempos de 1 e 2 horas, mas, diminuiu para 9% em 4 horas, indicando um início da desativação. Esses materiais exibiram altos valores de *gap* (5,0 e 4,3 eV) que podem ter ocasionado uma baixa porcentagem de descoloração.

Para o material suportado SSO/ $\text{ZrO}_2$  foi observado um pequeno aumento na porcentagem de descoloração (1, 2 e 4 horas). Foi também observado um aumento da absorbância na banda de 238 nm, sendo indicativo da presença de material na solução do corante. Já no sistema SSCO/ $\text{ZrO}_2$ , houve um aumento em todos os tempos, em comparação com os resultados do SSCO, tendo em vista que o objetivo da impregnação era melhorar a dispersão do estanato, e conseqüentemente, melhorar a eficiência fotocatalítica.

O resultado mais significativo foi observado para o sistema SSO/ZS95, esse material exibiu degradação nas duas bandas (238 e 292 nm) nos tempos de 2 e 4 horas. Em 4 horas, o SSO/ZS95 exibiu 81% de fotodescoloração, um aumento bastante significativo na eficiência fotocatalítica quando comparado ao  $\text{SrSnO}_3$ , indicando que o uso do suporte catalítico foi eficaz, propiciando a dispersão do estanato (fase ativa). Para o SSCO/ZS95, foi observado o aumento da eficiência se comparado a fase SSCO, um indicativo que quando ocorre a dispersão da perovskita, os sítios ativos ficam mais expostos favorecendo o processo fotocatalítico.

Na maioria dos sistemas foram observadas uma melhora na porcentagem de descoloração, com exceção dos sistemas SSO/SZ95 e SSCO/SZ95, que praticamente apresentaram a mesma porcentagem do fotocatalisador mássico.

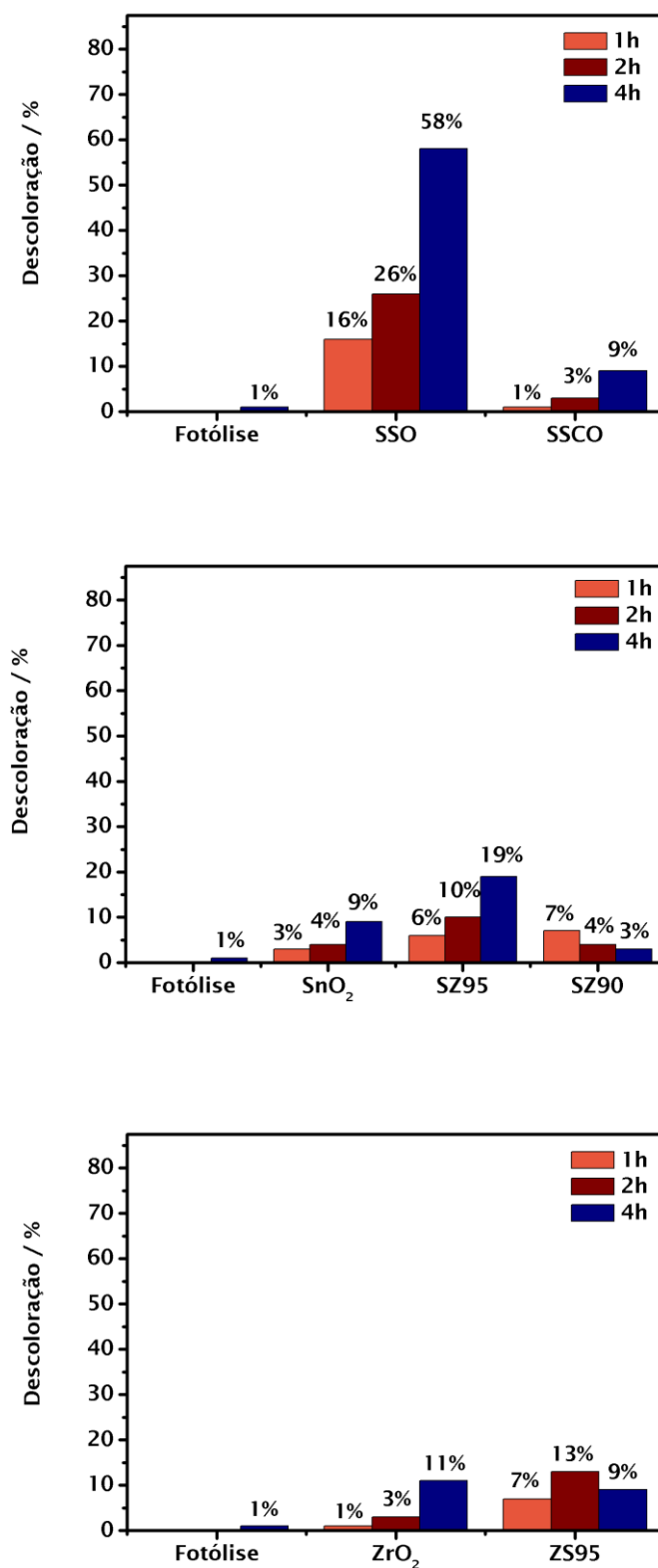


Figura 51. Percentual de descoloração referente à banda de 411 nm do corante Remazol Amarelo Ouro das fases ativas e dos suportes catalíticos.

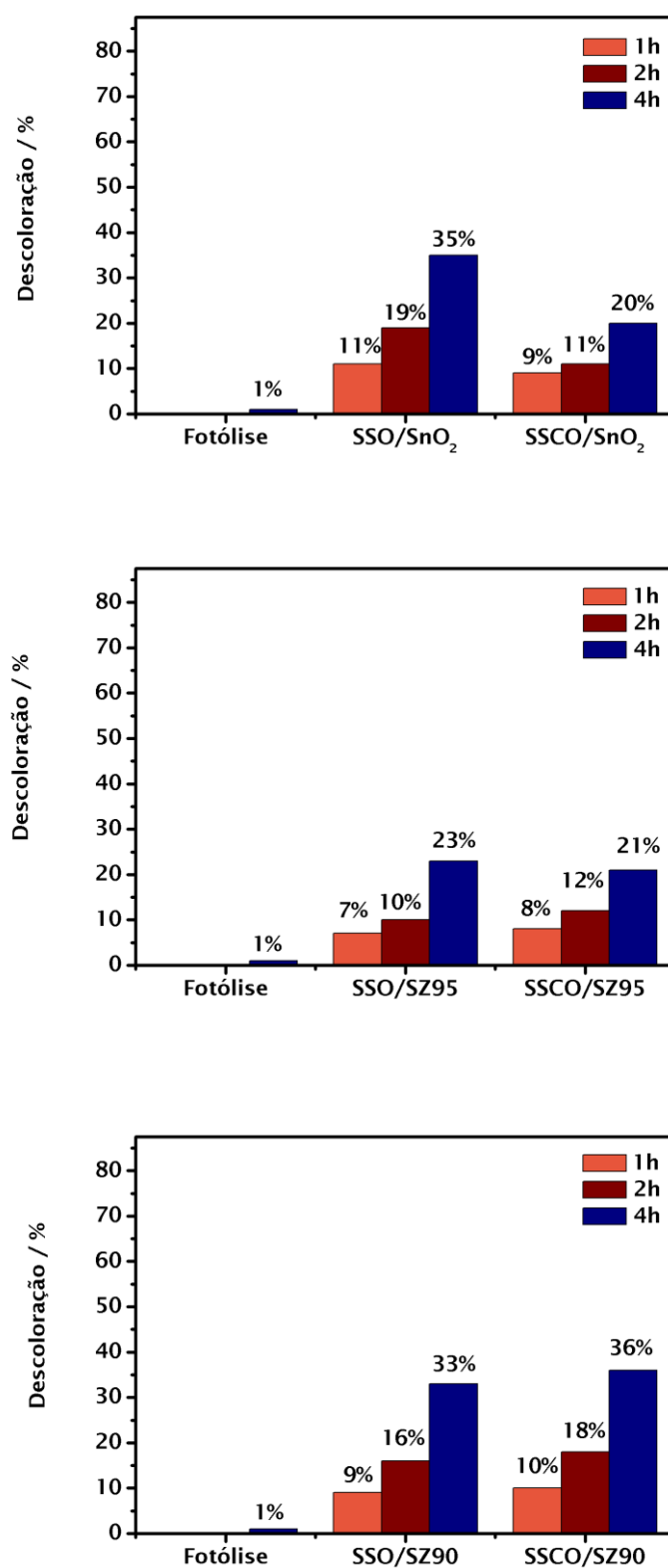


Figura 52. Percentual de descoloração referente à banda de 411 nm do corante Remazol Amarelo Ouro dos materiais impregnados sobre o SnO<sub>2</sub>, SZ95 e SZ90.

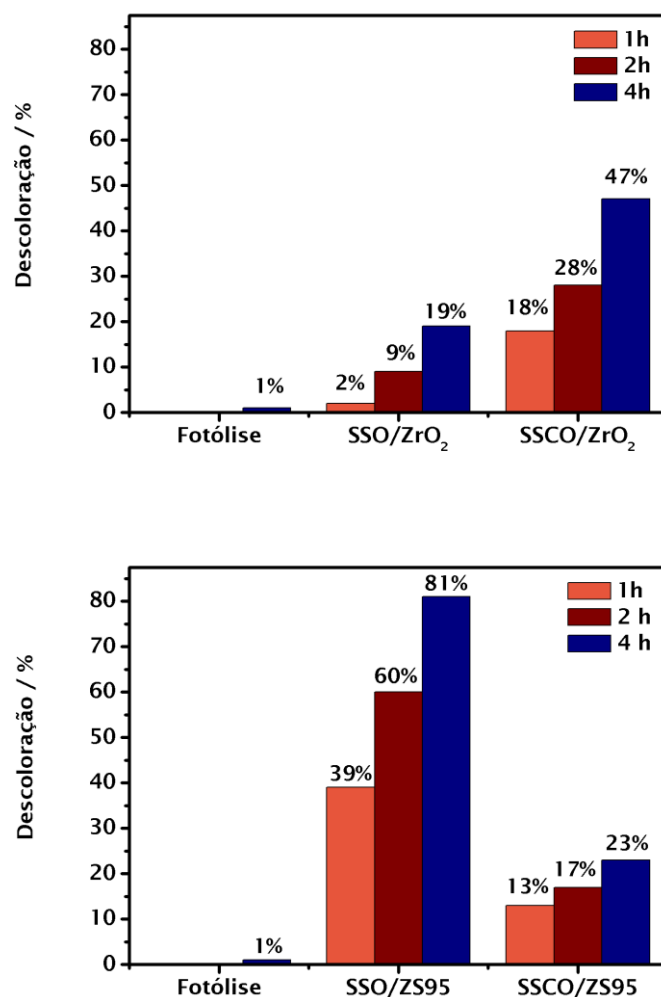


Figura 53. Percentual de descoloração referente à banda de 411 nm do corante Remazol Amarelo Ouro dos materiais impregnados sobre o  $ZrO_2$  e ZS95.

# **CAPÍTULO VI**

## **Conclusões**



## 6. CONCLUSÕES

- Os suportes catalíticos à base de  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  e  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_2$ , onde ( $0 \leq x$  e  $y \leq 10$  % em mol) foram obtidos pelo método de reação no estado sólido. O difratograma do suporte  $(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_2$  mostrou que o dopante ( $\text{Sn}^{4+}$ ) contribuiu para a estabilização da fase monoclinica da zircônia. Da mesma forma, os difratogramas do suporte  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$  mostraram-se monofásicos e cristalinos. A espectroscopia Raman contribuiu para a constatação da dopagem na rede do material.
- O método de impregnação mostrou-se eficiente na obtenção dos materiais, tendo sido confirmada por meio da espectroscopia IV através de bandas na região de  $1630$  e  $860\text{ cm}^{-1}$ , assim como na espectroscopia Raman, onde exibiu modos ativos referente à perovskita nas regiões de  $126, 148, 180, 223, 250\text{ cm}^{-1}$ .
- Os sistemas SSO/ZS95 e SSCO/ZS95 apresentaram os melhores resultados de fotodescoloração, exibindo  $81$  e  $23\%$  em  $4$  horas respectivamente. Comparando aos resultados do SSO e SSCO apresentaram cerca de  $10$  (dez) vezes maior eficiência fotocatalítica. O suporte catalítico foi eficaz na dispersão das fases ativas, e consequentemente, no processo fotocatalítico.

# **CAPÍTULO VII**

## **Perspectivas**



## **7. PERSPECTIVAS**

Através dos resultados obtidos com o desenvolvimento deste trabalho, sugere-se como estudos posteriores:

- Realização de medidas de fotoluminescência (PL) com a finalidade de avaliar a desordem a curto alcance;
- Realização de testes de adsorção para melhor compreensão dos resultados fotocatalíticos;
- Determinação dos subprodutos obtidos a partir dos testes fotocatalíticos.



# **CAPÍTULO VIII**

## **Referências Bibliográficas**

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAHARI, V.; MATHPAL, M. C.; KUMAR, M.; AGARWALET, A. Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 48–53, 2015.

AHMED, J.; BLAKELY, C. K.; BRUNO, S. R.; POLTAVETS, V. V. Synthesis of MSnO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr) nanoparticles by reverse micelle method and particle size distribution analysis by whole powder pattern modeling. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 9, p. 2282–2287, 2012.

AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRISSE, H.; NADEEM M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: A comparative overview. **RSC Advances**, v. 4, p. 37003–37026, 2014.

ALIFANTI, M.; FLOREA, M.; PÂRVULESCU, V. I. Ceria-based oxides as supports for LaCoO<sub>3</sub> perovskite; catalysts for total oxidation of VOC. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, p. 400–405, 2007.

ALNUAIMI, M. M.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Comparative decoloration study of Neutral Red by different oxidative processes. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 3, p. 367–371, 2007.

ALNUAIMI, M. M.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 332–337, 2008.

ALVES, M. C. F. Síntese e Caracterização do Sistema Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub>. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

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. Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1-2, p. 507–512, 2009a.

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. Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite  $\text{SrSnO}_3$ . **Materials Letters**, v. 63, n. 1, p. 118–120, 2009b.

ALVES, M. C. F.; MARINHO, R. M. M.; CASALI, G. P.; SIU-LI, M.; DÉPUTIER, S.; GUILLOUX-VIRY, M.; SOUZA, A. G.; LONGO, E.; WEBER, I. T.; SANTOS, I. M. G.; BOUQUET, V. Influence of the network modifier on the characteristics of  $\text{MSnO}_3$  (M=Sr and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 199, p. 34–41, 2013.

ANDRADE, J. M. Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

ANITHA, V. S.; LEKSHMY, S. S.; JOY, K. Effect of annealing temperature on optical and electrical properties of  $\text{ZrO}_2\text{--SnO}_2$  nanocomposite thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 11, p. 4340–4345, 2013.

ANUSHA THAMPI, V. V.; PRABHU, M.; KAVITHA, K.; MANIVASAKAN, P.; PRABU, P.; RAJENDRAN, V.; SHANKAR, S.; KULANDAIVELU, P. Hydroxyapatite, alumina/zirconia, and nanobioactive glass cement for tooth-restoring applications. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14355–14365, 2014.

ARAGÓN, F. H.; COAQUIRA, J. A. H.; NAGAMINE, L. C. C. M.; COHENC, R.; DA SILVA, S.W.; MORAIS, P.C. Thermal-annealing effects on the structural and magnetic properties of 10 % Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a polymer precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 375, p. 74–79, 2015.

AYESHAMARIAM, A.; RAMALINGAM, S.; BOUOUDINA, M.; JAYACHANDRAN, M. Preparation and characterizations of SnO<sub>2</sub> nanopowder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 1135–1143, 2014.

AZAD, A. M.; SHYAN, L. L.; YEN, P. T. Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO<sub>3</sub> and SrSnO<sub>3</sub> ceramics. **Journal of alloys and compounds**, v. 282, p. 109–124, 1999.

BAC, L. H.; THANH, L. T. H.; VAN CHINH, N.; KHOA, N. T.; VAN THIET, D.; VAN TRUNG, T.; DUNG, D. D. Tailoring the structural, optical properties and photocatalytic behavior of ferroelectric Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> nanopowders. **Materials Letters**, v. 164, p. 631–635, 2016.

BASU, S.; PATEL, D. K.; NUWAD, J.; SUDARSAN, V.; JHA, S. N.; BHATTACHARYYA, D.; VATSA, R. K.; KULSHRESHTHA, S. K. Probing local environments in Eu<sup>3+</sup> doped SrSnO<sub>3</sub> nano-rods by luminescence and Sr K-edge EXAFS techniques. **Chemical Physics Letters**, v. 561-562, p. 82–86, 2013.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2-4, p. 47–154, 2005.

BHATTACHARJEE, A.; AHMARUZZAMAN, M. A green and novel approach for the synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its exploitation as a catalyst in the degradation of methylene blue under solar radiation. **Materials Letters**, v. 145, p. 74–78, 2015.

BLAKELY, C. K.; BRUNO, S. R.; BAUM, Z. J.; POLTAVETS, V. V. Effects of ball milling and thermal annealing on size and strain of  $\text{ASnO}_3$  (A = Ba, Sr) ceramics. **Solid State Sciences**, v. 15, p. 110–114, 2013.

BOHNEMANN, J.; LIBANORI, R.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E. High-efficient microwave synthesis and characterisation of  $\text{SrSnO}_3$ . **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 905–909, 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299–314, 2003.

CASTAÑO, M. H.; MOLINA, R.; MORENO, S. Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 370, p. 167–174, 2013.

CHEN, D.; YE, J.  $\text{SrSnO}_3$  Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4585–4591, 2007.

CHEN, H.-X.; WEI, Z.-X.; WANG, Y.; ZENG, W.-W.; XIAO, C.-M. Preparation of  $\text{SrTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 3, p. 1387–1393, 2011.

CHEN, K.-C.; WANG, Y.-H.; LU, Y.-C. Treatment of polluted water for reclamation using photocatalysis and constructed wetlands. **Catalysis Today**, v. 175, n. 1, p. 276–282, 2011.

CHERRAD, D.; MAOUCHE, M.; MAAMACHE, M.; KRACHE, L. Influence of valence electron concentration on elastic, electronic and optical properties of the alkaline-earth tin oxides  $\text{ASnO}_3$  (A=Ca, Sr and Ba): A comparative study with  $\text{ASnO}_3$  compounds. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 14, p. 2714–2722, 2011.

CHETRI, P.; CHOUDHURY, A. Investigation of optical properties of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 47, p. 257–263, 2013.

DA SILVA, A. N.; PINTO, R. C. F.; FREIRE, P. T. C.; JUNIOR, J. A. L.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M. Temperature and high pressure effects on the structural features of catalytic nanocomposites oxides by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 763–773, 2015.

DAS, S.; JAYARAMAN, V.  $\text{SnO}_2$ : A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, 2014.

DAVAR, F.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R. Synthesis and optical properties of pure monoclinic zirconia nanosheets by a new precursor. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8427–8433, 2014.

DHAGE, S. R.; SAMUEL, V.; PASRICHA, R.; RAVI, V. Studies on  $\text{SnO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  solid solution. **Ceramics International**, v. 32, p. 939–941, 2006.

DI GIROLAMO, G.; BLASI, C.; BRENTARI, A.; SCHIOPPA, M. Microstructural, mechanical and thermal characteristics of zirconia-based thermal barrier coatings deposited by plasma spraying. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11776–11785, 2015.

DIAZ, E.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; SHALABY, C.; ESER, S.; RODRIGUEZ, J. J. On the performance of Pd and Rh catalysts over different

supports in the hydrodechlorination of the MCPA herbicide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 429–435, 2016.

DOHNALOVÁ, Ž.; GORODYLOVA, N.; ŠULCOVÁ, P.; VLČEK, M. Synthesis and characterization of terbium-doped  $\text{SrSnO}_3$  pigments. **Ceramics International**, v. 40, p. 12637–12645, 2014.

EARTH WATER FIRE. Disponível em:  
[http://www.earthwaterfire.com/portuguese/technical\\_ceramics\\_technical.htm](http://www.earthwaterfire.com/portuguese/technical_ceramics_technical.htm)  
Acessado em 11 de agosto de 2016.

EPIFANI, M.; ARBIOL, J.; PELLICER, E.; SERGENT, N.; PAGNIER, T.; MORANTE, J. R. Synthesis and structural properties of ultra-small oxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) nanoparticles prepared by decomposition of metal alkoxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 809–815, 2010.

FORNABAIO, M.; PALMERO, P.; TRAVERSO, R.; ESNOUF, C.; REVERON, H.; CHEVALIER, J.; MONTANARO, L. Zirconia-based composites for biomedical applications: Role of second phases on composition, microstructure and zirconia transformability. **Journal of the European Ceramic Society**, 2015.

GAILLARD-ALLEMAND, B.; PODOR, R.; VILASI, M.; RAPIN, CH.; MAÎTRE, A.; STEINMETZ, P. Experimental study of the  $\text{SnO}_2$  –  $\text{ZrO}_2$  phase diagram. v. 22, p. 2297–2303, 2002.

GALLINO, F.; DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. Band gap engineering of bulk  $\text{ZrO}_2$  by Ti doping. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 39, p. 17667–17675, 2011.

GIONCO, C.; BATTIATO, A.; VITTONE, E.; PAGANINI, M. C.; GIAMELLO, E. Structural and spectroscopic properties of high temperature prepared  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  mixed oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 201, p. 222–228, 2013.

GIROIR-FENDLER, A.; ALVES-FORTUNATO, M.; RICHARD, M.; WANG, C.; DÍAZ, J. A.; GIL, S.; ZHANG, C.; CAN, F.; BION, N.; GUO, Y. Synthesis of oxide supported  $\text{LaMnO}_3$  perovskites to enhance yields in toluene combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 29–37, 2016.

GLERUP, M.; KNIGHT, K. S.; POULSEN, F. W. High temperature structural phase transitions in  $\text{SrSnO}_3$  perovskite. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 3, p. 507–520, 2005.

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2015.

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

HAN, G. B.; PARK, N.-K.; LEE, T. J. Effect of  $\text{O}_2$  on  $\text{SO}_2$  reduction with CO or  $\text{H}_2$  over  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 10307–10313, 2009.

HOPPER, H. A.; LE, J.; CHENG, J.; WELLER, T.; MARSCHALL, R.; BLOH, J.Z.; MACPHEE, D.E.; FOLLI, A.; MCLAUGHLIN, A.C. An Investigation of the Optical Properties and Water Splitting Potential of the Coloured Metallic Perovskites  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MoO}_3$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 234, p. 87–92, 2015.

HUANG, C.; WANG, X.; LIU, X.; TIAN, M.; ZHANG, T. Extensive analysis of the formation mechanism of  $\text{BaSnO}_3$  by solid-state reaction between  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{SnO}_2$ . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 3, p. 583–592, 2016.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Wiley-VCH, 2003.

CERDÀ, J.; ARBIOL, G.; DEZANNEAU, R.; DÍAZ, J. R. M. Perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> powders for high temperature gas sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 84, n. 2, p. 21–25, 2002.

JAMES, K. K.; ARAVIND, A.; JAYARAJ, M. K. Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped barium stannate thin films grown by PLD. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 121–125, 2013.

JEYASUBRAMANIAN, K.; HIKKU, G. S.; SIVASHAKTHI, M. Synthesis, characterization and photo-catalytic studies of mixed metal oxides of nano ZnO and SnOx. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 51, p. 25–32, 2016.

JI, H.; LIU, X.; WANG, X. ZrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposite film containing superlattice ribbons. **Journal of Molecular Structure**, v. 975, p. 47–52, 2010.

JI, Z.; HE, Z.; SONG, Y.; LIU, K.; YE, Z. Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 259, n. 3, p. 282–285, 2003.

JIANG, C.; GUO, Y.; HU, C.; WANG, C.; LI, D. Photocatalytic degradation of dye naphthol blue black in the presence of zirconia-supported Ti-substituted Keggin-type polyoxometalates. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 2, p. 251–261, 2004.

KAKIHANA, M. Invited review “Sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7–55, 1996.

KAMBUR, A.; POZAN, G. S.; BOZ, I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> binary oxide nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115-116, p. 149–158, 2012.

KANADE, K. G.; BAEG, J. O.; APTE, S. K.; PRAKASH, T. L.; KALE, B. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 3, p. 723–729, 2008.

KIM, H.-K.; KIM, S.-H. Effect of the number of coloring liquid applications on the optical properties of monolithic zirconia. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**, v. 30, n. 9, p. 1–9, 2014.

KIM, M.-H.; KWON, Y.-U. Semiconducting Divalent Metal Oxides as Blocking Layer Material for SnO<sub>2</sub>-Based Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 46, p. 23120–23125, 2011.

KIM, M.-Y.; KYRIAKIDOU, E. A.; CHOI, J.-S.; TOOPS, T. J.; BINDER, A. J.; THOMAS, C.; PARKS, J. E.; SCHWARTZ, V.; CHEN, J.; HENSLEY, D. K. Enhancing low-temperature activity and durability of Pd-based diesel oxidation catalysts using ZrO<sub>2</sub> supports. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 181–194, 2016.

KOTAN, Z.; AYVACIKLI, M.; KARABULUT, Y.; GARCIA-GUINEA, J.; TORMO, L.; CANIMOGLU, A.; KARALI, T.; CAN, N. Solid state synthesis, characterization and optical properties of Tb doped SrSnO<sub>3</sub> phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 581, p. 101–108, 2013.

KUBACKA, A.; FERÁNDEZ-GARCIA, M.; COLÓN, G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 1555–1614, 2012.

KUMAR, S.; BHUNIA, S.; OJHA, A. K. Effect of calcination temperature on phase transformation, structural and optical properties of sol–gel derived ZrO<sub>2</sub> nanostructures. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 66, p. 74–80, 2015.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas

tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

KWOKA, M.; OTTAVIANO, L.; SZUBER, J. Comparative analysis of physico-chemical and gas sensing characteristics of two different forms of SnO<sub>2</sub> films. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 27–31, 2015.

LEBLANC, E.; PERIER-CAMBY, L.; THOMAS, G.; GIBERT, R.; PRIMET, M.; GELIN, P. NO<sub>x</sub> adsorption onto dehydroxylated or hydroxylated tin dioxide surface. Application to SnO<sub>2</sub>-based sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 62, n. 23767, p. 67–72, 2000.

LEE, C. W.; KIM, D. W.; CHO, I. S.; PARK, S.; SHIN, S. S.; SEO, S. W.; HONG, K. S. Simple synthesis and characterization of SrSnO<sub>3</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 14, p. 10557–10563, 2012.

LEITE, E. R.; SOUSA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, v. 21, p. 143–152, 1995.

LEONTIOU, A. A.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Catalytic NO reduction with CO on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>4+</sup>)O<sub>3±δ</sub> perovskite-type mixed oxides (x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, and 0.90). **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 133–141, 2003.

LI, M.; WU, X.; CAO, Y.; LIU, S.; WENG, D.; RAN, R. NO reduction by CO over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/AlPO<sub>4</sub> catalysts: Metal-support interaction and thermal aging. **Journal of colloid and interface science**, v. 408, p. 157–63, 2013.

LI, P.; FAN, H.; CAI, Y. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> heterojunction microstructures: Facile room temperature solid-state synthesis and enhanced Cl<sub>2</sub> sensing performance.

**Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 185, n. 3, p. 110–116, 2013.

LI, Y.; XIE, W.; HU, X.; SHEN, G.; ZHOU, X.; XIANG, Y.; ZHAO, X.; FANG, P. Comparison of dye photodegradation and its coupling with light-to-electricity conversion over TiO<sub>2</sub> and ZnO. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 591–597, 2010.

LIMA, L. C. Espinélios do sistema Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

LIU, J.; LI, X.; ZHAO, Q.; ZHANG, D.; NDOKOYE, P. The selective catalytic reduction of NO with propene over Cu-supported Ti-Ce mixed oxide catalysts: Promotional effect of ceria. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 378, p. 115–123, 2013.

LIU, L.; YAO, Z.; LIU, B.; DONG, L. Correlation of structural characteristics with catalytic performance of CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for NO reduction by CO. **Journal of Catalysis**, v. 275, n. 1, p. 45–60, 2010.

LIU, Y.; JIAO, Y.; ZHANG, Z.; QU, F.; UMAR, A.; WU, X. Hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures made of intermingled ultrathin nanosheets for environmental remediation, smart gas sensor, and supercapacitor applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 3, p. 2174–2184, 2014.

LOBO, T. M.; LEBULLENGER, R.; BOUQUET, V.; GUILLOUX-VIRY, M.; SANTOS, I. M. G.; WEBER, I. T. SrSnO<sub>3</sub>:N – Nitridation and evaluation of photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 491–494, 2015.

LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; HAJIZADEH-OGHAZ, M.; EDRIS, H.; RAZAVI, R. S. Comparative studies on synthesis of nanocrystalline Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped zirconia (SYDZ) and YSZ solid solution via modified and classic Pechini

method. **CrystEngComm**, v. 15, n. 29, p. 5898, 2013.

LOPES, J. E. M.; OLIVEIRA, M. M.; COSTA, M. G. S.; FIGUEREDO, G. P.; VASCONCELOS, J. S.; RANGEL, J. H. G. Chemical synthesis and characterization of Nb–ZrO<sub>2</sub>. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 861–873, 2016.

MELO, D. S.; SANTOS, M. R. C.; SANTOS, I. M. G.; SOLEDADE, L. E. B.; BERNARDI, M. I. B.; LONGO, E.; SOUZA, A. G. Thermal and structural investigation of SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 697–701, 2007.

MICIUKIEWICZ, J.; MANG, T.; KNÖZINGER, H. Raman spectroscopy characterization of molybdena supported on titania-zirconia mixed oxide. **Applied Catalysis A, General**, v. 122, n. 2, p. 151–159, 1995.

MOREIRA, E.; HENRIQUES, J. M.; AZEVEDO, D. L.; CAETANO, E. W. S.; FREIRE, V. N.; ALBUQUERQUE, E. L. Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO<sub>3</sub> from DFT calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 4, p. 921–928, 2011.

MORETTI, E.; STORARO, L.; TALON, A.; RIELLO, P.; MOLINA, A. I.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. 3-D flower like Ce–Zr–Cu mixed oxide systems in the CO preferential oxidation (CO-PROX): Effect of catalyst composition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168-169, p. 385–395, 2015.

MOSHTAGHI, S.; GHOLAMREZAEI, S.; SALAVATI NIASARI, M.; MEHDIZADEH, P. New controllable procedure for preparation of SrSnO<sub>3</sub> nanostructures: photo-degradation of azo dyes and photovoltaic measurement. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 1, p. 414–424, 2016.

MOSQUERA, A.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E.; VARELA, J. A.; BUENO, P. R.

Synthesis of  $\text{SnO}_2$  by chemical routes and its use in varistors production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 3893–3896, 2007.

MOUSSAVI, G.; MAHMOUDI, M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with  $\text{MgO}$  nanocrystals. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 1, p. 1–7, 2009.

NASCIMENTO, M. R. Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

OUYANG, S.; TONG, H.; UMEZAWA, N.; CAO, J.; LI, P.; BI, Y.; ZHANG, Y.; YE, J. Surface-alkalinization-induced enhancement of photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution over  $\text{SrTiO}_3$ -based photocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 4, p. 1974–1977, 2012.

PECHINI, M. P.; ADAMS, N. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor** United states patent office, 1967. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Method+of+preparing+lead+and+alkaline+earth+titanates+and+niobates+and+coating+method+using+the+same+to+form+a+capactor#0>>. Acessado em 13 de julho de 2016.

POLISETTI, S.; DESHPANDE, P. A.; MADRAS, G. Photocatalytic activity of combustion synthesized  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  mixed oxides. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 23, p. 12915–12924, 2011.

POURETEDAL, H. R.; TOFANGSAZI, Z.; KESHAVARZ, M. H. Photocatalytic activity of mixture of  $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$  and  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 513, p. 359–364, 2012.

PRATHIBA, G.; VENKATESH, S.; KUMAR, N. H. Structural , magnetic and semiconducting properties of Fe doped  $\text{SrSnO}_3$ . **Solid State Communications**, v. 150, n. 31-32, p. 1436–1438, 2010.

QU, X.; XIE, D.; CAO, L.; DU, F. Synthesis and characterization of  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  coaxial core–shell composite nanotubes for photocatalytic applications. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 12647–12653, 2014.

RAJU, G.; REDDY, B. M.; ABHISHEK, B.; MO, Y.-H.; PARK, S.-E. Synthesis of C4 olefins from n-butane over a novel  $\text{VO}_x/\text{SnO}_2\text{--ZrO}_2$  catalyst using  $\text{CO}_2$  as soft oxidant. **Applied Catalysis A: General**, v. 423-424, p. 168–175, 2012.

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

REDDY, B. M.; KHAN, A. Recent Advances on  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports. **Catalysis Reviews**, v. 47, n. 2, p. 257–296, 2005.

RIBEIRO, D. M.  $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}$  obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO. **Tese de Doutorado** - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

SALES, H. B.; BOUQUET, V.; DÉPUTIER, S.; OLLIVIER, S.; GOUTTEFANGEAS, F.; GUILLOUX-VIRY, M.; DORCET, V.; WEBER, I. T.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$  system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. **Solid State Sciences**, v. 28, p. 67–73, 2014.

SANTOS, G. L. L. Perovskitas de  $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$  depositadas sobre suportes comerciais para redução de NO com CO. **Dissertação de Mestrado** -

Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

SEFTEL, E. M.; POPOVICI, E.; MERTENS, M.; STEFANIAK, E. A.; VAN GRIEKEN, R.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Sn<sup>IV</sup>-containing layered double hydroxides as precursors for nano-sized ZnO/SnO<sub>2</sub> photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 699–705, 2008.

SHANG, D.; ZHONG, Q.; CAI, W. Influence of the preparation method on the catalytic activity of Co/Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> for NO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 399, p. 18–24, 2015.

SHARMA, A.; VARSHNEY, M.; SHIN, H.-J.; KUMAR, Y.; GAUTAM, S.; CHAE, K. H. Monoclinic to tetragonal phase transition in ZrO<sub>2</sub> thin films under swift heavy ion irradiation: Structural and electronic structure study. **Chemical Physics Letters**, v. 592, p. 85–89, 2014.

SHI, J.; GUO, L. ABO<sub>3</sub>-based photocatalysts for water splitting. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 6, p. 592–615, 2012.

SHI, L.; LIN, H. Preparation of band gap tunable SnO<sub>2</sub> nanotubes and their ethanol sensing properties. **Langmuir**, v. 27, n. 7, p. 3977–3981, 2011.

SHIMADZU. **Manual Shimadzu X-ray Diffractometer**. Disponível em <http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/7650-2830.pdf>. Acessado em 11 de agosto de 2016.

SINHA, A. K.; PRADHAN, M.; SARKAR, S.; PAL, T. Large-Scale Solid-State Synthesis of Sn–SnO<sub>2</sub> Nanoparticles from layered sno by sunlight a material for dye degradatiion in water by photocatalytic reaction. **Environ. Sci. Technol**, v. 47, p. 2339–2345, 2013.

SOLEIMANPOUR, S.; KANJOURI, F. First principle study of electronic and

optical properties of the cubic perovskite BaSnO<sub>3</sub>. **Physica B: Condensed Matter**, v. 432, p. 16–20, 2014.

SOMEKAWA, T.; MATSUZAKI, Y.; TACHIKAWA, Y.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, K. Study of the solid-state reaction at the interface between lanthanoid-doped ceria and yttria-stabilized zirconia for solid-oxide fuel cell applications. **Solid State Ionics**, v. 282, p. 1–6, 2015.

SOUZA, J. J. N. Catalisadores a base de SrSnO<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

SUN, S. H.; MENG, G. W.; ZHANG, G. X.; GAO, T.; GENG, B. Y.; ZHANG, L. D.; ZUO, J. Raman scattering study of rutile SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders. **Chemical Physics Letters**, v. 376, n. 1-2, p. 103–107, 2003.

TAN, O. K.; CAO, W.; ZHU, W. Alcohol sensor based on a non-equilibrium nanostructured xZrO<sub>2</sub>-(1-x)α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution system. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 63, p. 129–134, 2000.

TEXEIRA, A. R. F. Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO<sub>3</sub> ou TiO<sub>2</sub> como catalisador. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

TORRES, D. I.; LLOPIS, J. Infrared photoluminescence and Raman spectra in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. **Superlattices and Microstructures**, v. 45, n. 4-5, p. 482–488, 2009.

TU, H.; DUAN, T.; DING, Y.; LU, X.; TANG, Y. Phase and microstructural evolutions of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system synthesized by the sol-gel process.

**Ceramics International**, v. 41, p. 8046–8050, 2015.

UDAWATTE, C. P.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Low temperature synthesis of pure  $\text{SrSnO}_3$  and the  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{SnO}_3$  solid solution by the polymerized complex method. **Solid State Ionics**, v. 128, p. 217–226, 2000.

UDDIN, M. T.; NICOLAS, Y.; OLIVIER, C.; TOUPANCE, T.; SERVANT, L.; MÜLLER, M. M.; KLEEBE, H.-J.; ZIEGLER, J.; JAEGERMANN, W. Nanostructured  $\text{SnO}_2$ -ZnO heterojunction photocatalysts showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes. **Inorganic chemistry**, v. 51, n. 14, p. 7764–73, 2012.

VASANTHAVEL, S.; KANNAN, S. Phase Stabilization of  $\text{ZrO}_2$  Polymorph by Combined Additions of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  Ions Through an *In Situ* Synthetic Approach. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3774–3780, 2014.

VIJAYARANGAMUTHU, K.; RATH, S. Nanoparticle size, oxidation state, and sensing response of tin oxide nanopowders using Raman spectroscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 610, p. 706–712, 2014.

WANG, R.; WANG, K.; WANG, H.; WANG, Q.; KEY, J.; LINKOV, V.; JI, S. Nitrogen-doped carbon coated  $\text{ZrO}_2$  as a support for Pt nanoparticles in the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 5783–5788, 2013.

WANG, S. P.; ZHANG, T.-Y.; SU, Y.; WANG, S.-R.; ZHANG, S.-M.; ZHU, B.-L.; WU, S.-H. An investigation of catalytic activity for CO oxidation of  $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  catalysts. **Catalysis Letters**, v. 121, n. 1-2, p. 70–76, 2008.

WANG, X.; WU, P.; HUANG, Z.; ZHU, N.; WU, J.; LI, P.; DANG, Z. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 95,

p. 95–103, 2014.

WANG, Y.; Djerdj, I.; Smarsly, B.; Antonietti, M. Antimony-doped SnO<sub>2</sub> nanopowders with high crystallinity for lithium-ion battery electrode. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 14, p. 3202–3209, 2009.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.

XAVIER, C. S. Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

XU, G.; ZHANG, L.; HE, C.; MA, D.; LU, Z. Adsorption and oxidation of NO on various SnO<sub>2</sub>(110) surfaces: A density functional theory study. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, n. 2, p. 717–722, 2015.

XU, H.; QU, Z.; ZHAO, S.; YUE, D.; HUANG, W.; YAN, N. Enhancement of heterogeneous oxidation and adsorption of Hg<sup>0</sup> in a wide temperature window using SnO<sub>2</sub> supported LaMnO<sub>3</sub> perovskite oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 123–129, 2016.

YANG, W.-H.; LU, W.-C.; XUE, X.-Y.; ZANG, Q.-J. A theoretical study on CO sensing mechanism of In-doped SnO<sub>2</sub> (110) surface. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1069, n. 110, p. 119–124, 2015.

YANG, Y.; JIANG, Y.; WANG, Y.; SUN, Y. Photoinduced decomposition of BaFeO<sub>3</sub> during photodegradation of methyl orange. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 270, n. 1-2, p. 56–60, 2007.

YAO, X.; YU, Q.; JI, Z.; LV, Y.; CAO, Y.; TANG, C.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. A comparative study of different doped metal cations on the reduction,

adsorption and activity of  $\text{CuO/Ce}_{0.67}\text{M}_{0.33}\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) catalysts for  $\text{NO}+\text{CO}$  reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130-131, p. 293–304, 2013a.

YAO, X.; TANG, C.; JI, Z.; DAI, Y.; CAO, Y.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of  $\text{Ce}_{0.67}\text{M}_{0.33}\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) solid solutions for NO removal by CO. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 3, p. 688, 2013b.

YAO, X.; XIONG, Y.; ZOU, W.; ZHANG, L.; WU, S.; DONG, X.; GAO, F.; DENG, Y.; TANG, C.; CHEN, Z.; DONG, L.; CHEN, Y. Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  mixed oxides for NO reduction by CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. 1, p. 152–165, 2014.

YUSUF, S.; JIAO, F. Effect of the Support on the Photocatalytic Water Oxidation Activity of Cobalt Oxide Nanoclusters. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 2753–2760, 2012.

ZAKERI, M.; RAZAVI, M.; RAHIMIPOUR, M. R.; JAMAL ABBASI, B. Effect of ball to powder ratio on the  $\text{ZrO}_2$  phase transformations during milling. **Physica B: Condensed Matter**, v. 444, p. 49–53, 2014.

ZAMPIERI, M.; LAZARO, S. R.; PASKOCIMAS, C. A.; FERREIRA, A. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural analysis of Ti and Pb citrate using NMR and FT-Raman signals and quantum mechanics simulations. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 9–17, 2006.

ZHANG, R.; TEOH, W. Y.; AMAL, R.; CHEN, B.; KALIAGUINE, S. Catalytic reduction of NO by CO over  $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  prepared by flame synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 210–219, 2010.

ZHANG, R.; LUO, N.; YANG, W.; LIU, N.; CHEN, B. Low-temperature selective

catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> using perovskite-type oxides as the novel catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 371, p. 86–93, 2013.

ZHANG, R.; YANG, W.; LUO, N.; LI, P.; LEI, Z.; CHEN, B. Low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO by lanthanum manganite perovskites: Effect of A-/B-site substitution and TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 94–104, 2014a.

ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO<sub>3</sub> perovskite. **Chemical Physics Letters**, v. 418, p. 174–178, 2006.

ZHANG, Z.; YAO, G.; ZHANG, X.; MA, J.; LIN, H. Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles via planetary ball milling assisted solid-state reaction. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4523–4530, 2014b.

ZHIYONG, Y.; RUIYING, Q.; HUANRONG, L.; ZHIYIN, W.; XIAOHONG, M.; CHAONAN, D. Preparation and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>. **Materials Letters**, 2015.

ZHONG, F.; ZHUANG, H.; GU, Q.; LONG, J. Structural evolution of alkaline earth metal stannates MSnO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts for hydrogen production. **RSC Adv.**, v. 6, n. 48, p. 42474–42481, 2016.