

**Síntese, caracterização e aplicações  
ambientais de óxidos metálicos mistos do tipo  
perovesquite (La,Ba)(Fe,Ti)O<sub>3</sub>**

**Ana Sofia Freire Rodrigues**

Tese para obtenção do Grau de Doutor em  
**Química**  
(3<sup>o</sup> ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes

**abril de 2021**



## **Júri das provas de Doutoramento em Química**

As provas de doutoramento realizaram-se no dia 08 de abril de 2021, pelas 14h30, sendo júri constituído pelos seguintes elementos:

Presidente:

Doutor Paulo Jorge da Silva Almeida, professor catedrático da Universidade da Beira Interior.

Vogais:

Doutora Maria Isabel Almeida Ferra, professora catedrática aposentada da Universidade da Beira Interior (Arguente Principal);

Doutora Ana Maria Carreira Lopes, professora associada da Universidade da Beira Interior;

Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho, professora coordenadora principal da Escola superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja;

Doutora Maria José Alvelos Pacheco, professora auxiliar da Universidade da Beira Interior;

Doutor Jaime Carbajo Olleros, Investigador da Universidad Autónoma de Madrid (Arguente Principal);

Doutor Jefferson Eduardo Silveira, Investigador da Universidad Autónoma de Madrid.



Aos meus filhos, Miguel José e Maria Carolina,

e a todos os que me apoiaram



# Agradecimentos

Agradeço à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FCT, pela bolsa SFRH/BD/109901/2015 (A.S. Rodrigues), à Universidade da Beira Interior, UBI, que me proporcionou as ferramentas necessárias à realização deste trabalho e à Fiber Materials and Environmental Technologies, FibEnTech, a unidade de investigação de acolhimento.

Agradeço à minha Orientadora, Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes, pela sua orientação exemplar, pela sua presença constante, pelos seus ensinamentos, pelas palavras amigas nos momentos menos bons e por todo o interesse que manifestou no meu percurso desde que fui aluna de Química Industrial até ao presente. Agradeço também os desafios que me colocou que me fizeram crescer e reinventar. Um grande bem-haja por tudo e também pela amizade.

Agradeço também às Professoras Doutora Maria José Pacheco e Doutora Lurdes Ciríaco por todo o empenho que demonstraram quando lhes solicitei ajuda, por todos os ensinamentos e por todas as palavras de conforto, e pela amizade.

Agradeço ainda às colegas de Laboratório que tornaram os dias mais leves com a boa disposição que as caracteriza, que sempre foram mais que simples colegas, foram amigas para ouvirem os desabafos e foram generosas ao partilharem conhecimentos. Obrigada de coração Dra. Annabel, M<sup>a</sup> João e Vanessa.

Agradeço ao Prof. Doutor Manuel Magrinho pelos equipamentos emprestados, pelos ensinamentos e por ceder também o seu laboratório. Agradeço ao Prof. Doutor Paulo Fiadeiro pela disponibilidade e pela ajuda na medição de refletância e pelos ensinamentos de ótica e física. Agradeço à professora Dra. Estrela pela dedicação nas medições de *Band Gap* em Lisboa. Agradeço à professora Ana Sousa e ao Professor Ramiro pelos ensinamentos sobre toxicidade, por termos tido a oportunidade lidar com as *daphnias*, perceber realmente a sua forma de reprodução, a sua manutenção e todos os cuidados necessários ao manuseamento de seres vivos. Agradeço à Prof. Doutora Sandra Mogo pela amizade, pelos ensinamentos e por disponibilizar o espaço necessário aos ensaios solares e pelas noções que me deu sobre a utilização do irradiómetro e pela vontade de encontrar soluções aos problemas relacionados com o Centro de Ótica. Agradeço à Professora Eugénia Gallardo e ao Professor Rogério pelas tentativas que fizemos juntos, obrigada pelo vosso tempo, ensinamentos e cooperação.

Agradecer ainda ao Professor Arlindo pela ajuda e ensinamentos que me deu, e pelo interesse que demonstrou. Agradeço ainda a todos os outros professores que contribuíram e auxiliaram alguma parte do meu trabalho e que ao longo destes anos contribuíram para a minha formação académica.

Agradeço à Dra. Ana Paula que foi dedicada e mostrou sempre muita simpatia quando solicitei análises SEM e EDS ao Centro de Óptica. Ainda no Centro de Óptica, quero agradecer ao João Nuno pelo seu trabalho e ao Sr. Óscar que veio dar continuidade, ambos sempre foram atenciosos e prestativos. Agradeço também ao Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior por todo o trabalho que pude lá realizar.

No Departamento de Química quero agradecer ainda ao Sr. João, ao Dr. Luís, à Dona Dulce e à Dona Ana, que sempre foram de grande valia quando solicitados.

Agradeço também à Universidade Autónoma de Madrid, por me ter acolhido durante uma semana e me proporcionar um estudo fotocatalítico com um reator LED e colocar ao meu dispor todos os equipamentos de análise necessários. Agradeço ao Prof. Dr. Ruan Zazo, ao Prof. Dr. Jaime Olleros e ao Dr. Jefferson, por me receberem tão bem longe de casa, por todos os ensinamentos e pela confiança.

Agradeço aos meus amigos que se preocuparam com o meu doutoramento, que se interessaram em me ouvir e me deram palavras de alento e de motivação.

Agradeço aos meus pais, que são um alicerce da minha vida, que lutaram sempre por um bom futuro para mim, que me proporcionaram uma vida académica e me deixaram seguir o meu caminho sem impedimentos, e sempre com uma palavra amiga e de motivação. Obrigada por tudo, são verdadeiramente importantes para mim. Amo-os muito.

Agradeço aos meus irmãos pela cumplicidade, pelo companheirismo, pela presença constante na minha vida, pelas palavras de apoio, pelo orgulho que sentem em mim. Também tenho muito orgulho neles, amo-os muito.

Agradeço ao meu marido que acredita num futuro brilhante para mim, que acha que sou capaz e que vou sempre conseguir. Agradeço o incentivo em fazer mestrado e doutoramento. Agradeço a forma como me convenceu a superar o meu maior medo, o do afastamento, e a forma exemplar como foi pai e mãe naquela semana. Agradeço por me aturar nos momentos menos bons e por se manter a meu lado apesar das dificuldades em que a vida nos põe à prova. Amo-o muito.

Agradeço aos meus filhos a quem dedico esta escrita, é por eles que tudo vale a pena, é por eles que é preciso lutar por um futuro melhor, o futuro deles depende do meu. É difícil fazer um doutoramento com filhos pequenos, exigem muita dedicação, foram muitas noites sem dormir, muitas preocupações, mas foi tanto amor, tanta alegria por cada conquista deles, tanto carinho que eles também me dão, que tudo se traduz em FORÇA, são eles que me fazem erguer, é por eles que a Vida faz maior sentido! Obrigada aos meus filhos por existirem, “eu não gosto de vocês só um bocadinho assim... eu gosto TANTOOOOOOOOO!!!! Amo-vos tanto, meus amores pequeninos!”

Agradeço a todos os que contribuíram de uma forma ou de outra no meu percurso como doutoranda.

Finalmente agradeço a Deus, pela força que me deu em todos os momentos difíceis que passei ao longo destes quase 5 anos, foram muitas as provações, momentos difíceis, principalmente no último ano em que palavras como Cancro, AVC e Demência fizeram parte do dia a dia e nos dois primeiros casos culminaram em familiares que já não estão cá para me verem concluir o doutoramento.





## Resumo

O principal objetivo deste trabalho consistiu em preparar óxidos metálicos de perovskites do tipo  $(La,Ba)(Fe,Ti)O_3$ , caracterizá-los e utilizá-los como fotoânodos em aplicações ambientais, nomeadamente fotocatalise, eletrocatalise e/ou fotoeletrocatalise, na degradação dos poluentes modelo AO7 e Diclofenac.

Foram preparados 44 pós perovskíticos da família  $La_xBa_{1-x}Fe_yTi_{1-y}O_3$ , com  $0 \leq x, y \leq 1$ , utilizando dois métodos de preparação, o cerâmico e o de polimerização de complexos, e diferentes condições de calcinação. Estes pós foram caracterizados estrutural e morfológicamente e foram determinadas algumas outras propriedades, como composição química e energia de *Band Gap*. Foi dada especial ênfase às perovskites com índices (0,0), (0,1), (1,0) e (1,1), tendo-se verificado que  $BaTiO_3$  cristaliza no sistema cúbico,  $BaFeO_3$  exibe diferentes estruturas, predominantes consoante o método de síntese, sendo hexagonal quando sintetizada pelo método cerâmico e cúbica quando o método de preparação é o de polimerização de complexos,  $LaFeO_3$  cristaliza no sistema ortorrômbico e  $La_2Ti_2O_7$  no sistema monoclinico .

Em relação às outras amostras preparadas, verificou-se que grande parte das amostras não corresponde a fases puras. Pode, ainda, concluir-se que a introdução de elementos na estrutura perovskítica e/ou a substituição de elementos leva a modificações estruturais na perovskite, sendo que as estruturas predominantes nos diferentes elementos preparados mostram uma relação com (x,y) que é a seguinte: ( $x \leq 0.6, y \leq 0.3$ ) cúbica; ( $x \geq 0.8, y = 0$ ) monoclinica; ( $x \geq 0.6, y \geq 0.8$  e  $x \geq 0.8, y \geq 0.6$ ) ortorrômbica; ( $x \leq 0.1, y \geq 0.4$ ) hexagonal; para  $y = 1$  e  $0.2 \leq x \leq 0.6$ , tetragonal. Em relação à caracterização morfológica, embora haja algumas diferenças na morfologia das amostras preparadas, não foram identificados padrões de relevo.

A maior parte dos pós preparados apresenta energias de *Band Gap* na zona do ultravioleta, com valores superiores 3.2 eV. De um modo geral, verifica-se que diminui com a introdução simultânea de La e Fe. Contudo, a perovskite que apresenta menor energia de *Band Gap* é a  $BaFeO_3$ .

A maioria das perovskites testadas em fotocatalise com luz UV conduziram a remoções superiores às obtidas na fotólise. Contudo, em relação às perovskites testadas em fotocatalise com luz visível, apenas a perovskite  $La_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{0.2}Ti_{0.8}O_3$

mostrou atividade catalítica com luz visível superior à apresentada na presença de radiação UV. Nos ensaios com perovesquite imobilizada sobre substrato de TiO<sub>2</sub>NTs, os melhores resultados também foram obtidos na presença de radiação UV.

Algumas perovesquites também foram testadas num Reactor LED, com radiação UV de 365 nm para a fotodegradação de diclofenac em soluções aquosas e numa amostra de água engarrafada. Os melhores resultados foram obtidos com a perovesquite BaTiO<sub>3</sub>, preparada pelo método cerâmico, que é, de entre as perovesquites testadas, a que apresenta uma energia de *Band Gap* mais próxima da energia da radiação utilizada. Alguns destes ensaios foram também realizados com adição de persulfato, o que conduziu a um aumento da velocidade de degradação do diclofenac.

Nos ensaios de fotocatalise realizados com luz solar foi possível perceber que, em condições idênticas de luminosidade e temperatura, as perovesquites BaTiO<sub>3</sub>, preparada pelo método de polimerização de complexos, e BaFeO<sub>3</sub>, preparada pelo método cerâmico, degradaram com eficácia soluções aquosas de AO7 e também dos seus metabolitos, aminonaftol e ácido sulfanílico. Contudo, as perovesquites com substituições nas posições A e/ou B que foram testadas em fotocatalise com luz solar manifestaram resultados inferiores à fotólise, possivelmente porque a introdução dos pós em suspensão levou, nesses casos, a uma absorção dos fótons pelos pós, sem que ocorresse ativação das suas propriedades catalíticas.

Em suma, o principal objetivo deste trabalho foi alcançado, pois foi possível o desenvolvimento de materiais foto-ativos não-poluentes e de baixo custo, apropriados para a degradação de compostos orgânicos em processos amigos do ambiente.

## Palavras-chave

Perovesquites; (La,Ba)(Fe,Ti)O<sub>3</sub>; Nanotubos; *Slurry\_paint*; Caracterização; Aplicação Ambiente; AO7; Diclofenac; Fotocatalise; Fotoeletrocatalise; LED;UV; radiação Visível; luz solar;

# Abstract

The main objective of this work was to prepare metal oxides of perovskites of the type  $(\text{La,Ba})(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$ , characterize them and use them as photo-anodes in environmental applications, namely photocatalysis, electrocatalysis and/or photoelectrocatalysis, for the degradation of the model pollutants AO7 and Diclofenac.

In this work, 44 perovskitic powders of the  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$  family were prepared, with  $0 \leq x, y \leq 1$ , using two preparation methods, the ceramic and the complex polymerization, and different calcination conditions. These powders were characterized structurally and morphologically, and some other properties were determined, such as chemical composition and band-gap energy. Special emphasis was given to perovskites with indices (0.0), (0.1), (1.0) and (1.1), with  $\text{BaTiO}_3$  crystallizing in the cubic system,  $\text{BaFeO}_3$  exhibiting different structures, depending on the synthesis method, being hexagonal predominant when synthesized by the ceramic method and cubic when the method of preparation is the complex polymerization,  $\text{LaFeO}_3$  crystallizes in the orthorhombic system and  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in the monoclinic system.

Regarding the other samples, it was found that most of the samples do not correspond to pure phases. It can also be concluded that the introduction of elements in the perovskitic structure and/or the substitution of elements leads to structural changes in perovskite, with the predominant structures in the different prepared elements showing a relationship with  $(x, y)$  which is the following:  $(x \leq 0.6, y \leq 0.3)$  cubic;  $(x \geq 0.8, y = 0)$  monoclinic;  $(x \geq 0.6, y \geq 0.8$  and  $x \geq 0.8, y \geq 0.6)$  orthorhombic;  $(x \leq 0.1, y \geq 0.4)$  hexagonal; for  $y = 1$  and  $0.2 \leq x \leq 0.6$ , tetragonal. Regarding the morphological characterization, although there are some differences in the morphology of the prepared samples, no relevant patterns were identified.

Most of the prepared powders present band-gap energies in the ultraviolet zone, with values above 3.2 eV. In general, there is a decrease with the simultaneous introduction of La and Fe. However, the perovskite that presents lower band-gap energy is  $\text{BaFeO}_3$ .

Most of the perovskites tested in photocatalysis with UV light LED to removals higher than those obtained in photolysis. However, for the perovskites tested in photocatalysis with visible light, only the perovskite  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  showed catalytic activity with visible light superior to that presented in the presence of UV radiation. In tests with the

perovskites immobilized on a TiO<sub>2</sub>NTs substrate, the best results were also obtained in the presence of UV radiation.

Some perovskites were also tested in a LED Reactor, with 365 nm UV radiation, for the photodegradation of diclofenac in aqueous solutions and in bottled water. The best results were obtained with the BaTiO<sub>3</sub> perovskite, prepared by the ceramic method, which is, among the tested perovskites, the one presenting the band-gap energy closest to the energy of the radiation utilized. Some of these tests were also carried out with the addition of persulfate, which led to an increase in the rate of diclofenac degradation.

In the photocatalysis tests carried out with sunlight it was possible to observe that, under identical conditions of luminosity and temperature, the perovskites BaTiO<sub>3</sub>, prepared by the complex polymerization method, and BaFeO<sub>3</sub>, prepared by the ceramic method, effectively degraded aqueous solutions of AO7 and also its metabolites, aminonaftol and sulfanilic acid. However, perovskites A and or B substituted that were tested in photocatalysis with sunlight showed inferior results to photolysis, possibly because the introduction of suspended powders, in these cases, led to an absorption of the photons by the powders, without activation of its catalytic properties.

Thus, the main objective of this work was achieved, as it was possible to develop non-polluting and low-cost photo-active materials, suitable for the degradation of organic compounds in environmentally friendly processes.

## Keywords

Perovskites; (La,Ba)(Fe,Ti)O<sub>3</sub>; Nanotubes; *Slurry\_paint*; Characterization; Environmental Application; AO7; Diclofenac; Photocatalysis; Photoelectrocatalysis; LED;UV; Visible radiação; Sunlight

# Índice

## Capítulo 1

Introdução	1
------------	---

## Capítulo 2

Revisão da Literatura	4
2.1. Perovskites, preparação e caracterização	4
2.1.1. Propriedades das perovskites	5
2.1.2. Processos de síntese das perovskites	6
2.1.3. Estrutura perovskítica e fator de tolerância	7
2.1.4. Caracterização das perovskites	7
2.1.5. Importância das perovskites	10
2.1.6. Preparação e aplicação das perovskites (La,Ba)(Fe,Ti)O <sub>3</sub>	10
2.2. Aplicações ambientais de perovskites	15
2.2.1. Mecanismo da Fotocatálise	16
2.2.2. Aplicações ambientais de perovskites em suspensão	17
2.2.3. Aplicações de perovskites depositadas sobre substrato	17
2.2.3.1. Tipos de substrato	18
2.2.3.2. Nanotubos de TiO <sub>2</sub>	18
2.2.3.2.1. Dopagem de TiO <sub>2</sub> NTs	20
2.2.3.2.2. Reação hidrotérmica com TiO <sub>2</sub> NTs	21
2.2.4. Degradação de poluentes orgânicos por catálise	22
2.2.4.1. Corantes Azo- Acid Orange 7	22
2.2.4.2. Compostos Farmacêuticos- Diclofenac	27
2.2.5. Toxicidade de nanopartículas, AO7 e Diclofenac	30

## Capítulo 3

Materiais e Métodos	32
3.1. Síntese das perovskites	32
3.1.1. Método Cerâmico	32
3.1.2. Método de polimerização de complexos	36
3.2. Preparação de elétrodos	37
3.2.1. Nanotubos de Dióxido de Titânio	38
3.2.2. Preparação de elétrodos por <i>slurry-paint</i>	39
3.2.3. Preparação de elétrodos por reação hidrotérmica	40
3.2.4. Preparação de elétrodos por dopagem anódica	40

3.3. Aplicações ambientais	41
3.3.1. Pós de (La,Ba)/Fe,TiO <sub>3</sub> em suspensão	41
3.3.1.1. Suspensão na montagem circular	41
3.3.1.2. Suspensão com Luz Visível e UV	43
3.3.1.3. Fotocatálise heterogénea com luz solar	43
3.3.1.4. Reator LED	45
3.3.2. Ensaios com fotoânodos e diferentes tipos de radiação	46
<b>Capítulo 4</b>	
Resultados e Discussão- Caracterização	48
4.1. Caracterização dos pós perovesquíticos	48
4.1.1. Caracterização Estrutural	48
4.1.2. Propriedades físicas dos pós de perovesquite	73
4.1.3. Análise morfológica	76
4.2. Caracterização dos Eléttodos	79
<b>Capítulo 5</b>	
Resultados e Discussão-Aplicações ambientais das perovesquites	85
5.1. Ensaios com perovesquites em suspensão	85
5.1.1. Ensaios realizados na montagem circular	85
5.1.1.1. Degradação do AO7	85
5.1.1.2. Degradação de Diclofenac	92
5.1.2. Suspensão com Luz Visível e UV	93
5.1.3. Fotocatálise heterogénea com luz solar	94
5.1.4. Reator LED	99
5.2. Ensaios com fotoânodos e diferentes tipos de radiação	102
<b>Capítulo 6</b>	
Conclusões	110
Referências Bibliográficas	114

# Lista de Figuras

**Figura 1.1.** Elementos químicos e estrutura perovskítica genérica em estudo.

**Figura 2.1.** Estrutura cúbica,  $P_{m-3m}$ , com íon B rodeado de seis oxigénios ( $BO_6$ ), e com o íon A posicionado num local dodecaédrico no meio do cubo ( $AO_{12}$ ) (Tanaka *et al.*, 2001).

**Figura 2.2.** Esquema fotocatalítico de um semiconductor (adaptado de Nogueira e Jardim., 1998).

**Figura 2.3.** Estrutura química do corante AO7.

**Figura 2.4.** Estrutura química do Diclofenac.

**Figura 2.5.** *Daphnia Magna* e os efeitos das nanopartículas (Zhu *et al.*, 2009).

**Figura 3.1.** Esquema do procedimento experimental para a preparação de perovskites pelo método cerâmico.

**Figura 3.2.** Esquema síntese da composição das perovskites preparadas e do procedimento experimental adotado na sua preparação, pelos métodos cerâmico e de polimerização de complexos.

**Figura 3.3.** Esquema do procedimento experimental para a preparação dos pós de perovskite usando o método de Polimerização de Complexos.

**Figura 3.4.** Esquema das condições experimentais testadas para definir qual o melhor método a para o crescimento dos nanotubos, tendo-se variado tipo de eletrólito, potencial aplicado e tempo de tratamento térmico.

**Figura 3.5.** Imagem da Autoclave utilizada com ilustração do copo de Teflon que se encontra dentro da autoclave e que contém a placa de titânio.

**Figura 3.6.** Esquema da montagem circular usada para efetuar testes preliminares de fotocatalise com pós em suspensão utilizando volumes de solução de 10 mL.

**Figura 3.7.** Esquema da montagem usada para testar a fotocatalise com pós em suspensão utilizando volumes de solução de 170 mL, com luz visível.

**Figura 3.8.** Imagem dos ensaios realizados com luz solar.

**Figura 3.9.** a) Imagem do reator LED b) Imagem da iluminação LED no interior do reator.

**Figura 4.1.** Difractogramas de RX de  $BaTiO_3$  preparada pelo Método Cerâmico (MC) e pelo Método de Polimerização de Complexos (PC), com diferentes tempos e temperaturas de aquecimento.

**Figura 4.2.** Difractogramas de RX de  $BaFeO_3$ , pelo Método Cerâmico (MC) e pelo Método de Polimerização de Complexos (PC), com diferentes temperaturas e tempos de aquecimento.

**Figura 4.3.** Difractogramas de RX de  $La_2Ti_2O_7$ , pelo Método Cerâmico (MC) e pelo Método de Polimerização de Complexos (PC), com diferentes temperaturas e tempos de aquecimento.

**Figura 4.4.** Difractogramas de RX de  $Ba_2TiO_4$ , pelo Método Cerâmico (MC) e pelo Método de Polimerização de Complexos (PC).

**Figura 4.5.** Difractogramas de RX de  $FeTiO_3$ , pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

**Figura 4.6.** Difractogramas de RX relativos às perovskites da série  $BaFe_yTi_{1-y}O_3$ , com  $y = 0; 0.6; 0.8; 1$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130 °C, 4 h.

**Figura 4.7.** Difractogramas de RX relativos às perovskites da série  $La_{0.1}Ba_{0.9}Fe_yTi_{1-y}O_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0.4; 0.2; 0.1; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

**Figura 4.8.** Difractogramas de RX relativos às perovskites da série  $La_{0.2}Ba_{0.8}Fe_yTi_{1-y}O_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0.2; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

**Figura 4.9.** Difractogramas de RX relativos às perovskites da série  $La_{0.3}Ba_{0.7}Fe_yTi_{1-y}O_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0.3; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

**Figura 4.10.** Difractogramas de RX relativos às perovskites da série  $La_{0.4}Ba_{0.6}Fe_yTi_{1-y}O_3$ , com  $y = 1; 0.4; 0.1; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

**Figura 4.11.** Difractogramas de RX relativos às perovskites da série  $La_{0.5}Ba_{0.5}Fe_yTi_{1-y}O_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0.5; 0.2; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

**Figura 4.12.** Difractogramas de RX relativos às perovskites da série  $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC),  $1130^\circ\text{C}$ , 4 h.

**Figura 4.13.** Difractogramas de RX relativos às perovskites da série  $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC),  $1130^\circ\text{C}$ , 4 h.

**Figura 4.14.** Difractogramas de RX relativos às perovskites da série  $\text{LaFe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC),  $1130^\circ\text{C}$ , 4 h.

**Figura 4.15.** Análise geral das estruturas cristalinas obtidas nas perovskites sintetizadas pelo método cerâmico.

**Figura 4.16.** Esquema geral das dimensões dos cristalitos para as perovskites sintetizadas em função da sua composição.

**Figura 4.17.** Análise geral das energias de *Band Gap* obtidas nas perovskites sintetizadas.

**Figura 4.18.** SEM das perovskites  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaFeO}_3$  e  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  preparadas pelo método cerâmico (MC) e pelo método de polimerização de complexos (PC).

**Figura 4.19.** SEM das perovskites “mãe” com  $A = \text{Ba}$  ou  $\text{La}$  e  $B = \text{Ti}$  ou  $\text{Fe}$ , preparadas pelo método cerâmico (MC).

**Figura 4.20.** SEM das perovskites preparadas com estrutura hexagonal. Ampliação 10000x.

**Figura 4.21.** SEM das perovskites preparadas com estrutura tetragonal. Ampliação 10000x.

**Figura 4.22.** Difractogramas de RX dos nanotubos de dióxido de titânio -  $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NTs}$ .

**Figura 4.23.** Micrografias de FESEM de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_3$ .

**Figura 4.24.** Micrografias de FESEM de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{LaFeO}_3$ .

**Figura 5.1.** Remoção de  $\text{AO}_7$  após 6 h de ensaio em montagem circular com perovskites sintetizadas pelo método cerâmico: a) Perovskites mãe; b) Série  $\text{La}_{0,1}$ ; c) Série  $\text{La}_{0,2}$ ; d) Série  $\text{La}_{0,3}$ .  $[\text{AO}_7]_0 = 5$  ppm;  $[\text{perov}] = 500$  ppm.

**Figura 5.2.** Remoção de  $\text{AO}_7$  após 6 h de ensaio em montagem circular com perovskites sintetizadas pelo método cerâmico: a) Série  $\text{La}_{0,4}$ ; b) Série  $\text{La}_{0,5}$ ; c) Série  $\text{La}_{0,6}$ ; d) Série  $\text{La}_{0,8}$ .  $[\text{AO}_7]_0 = 5$  ppm;  $[\text{perov}] = 500$  ppm.

**Figura 5.3.** Remoção de  $\text{AO}_7$  após 6 h de ensaio em montagem circular com perovskites sintetizadas pelo método sólido a) Série  $\text{Ba}$ ; b) Série  $\text{La}$ .  $[\text{AO}_7]_0 = 5$  ppm;  $[\text{perov}] = 500$  ppm.

**Figura 5.4.** Remoção de  $\text{AO}_7$  após 6 h de ensaio em montagem circular com as perovskites  $\text{BaTiO}_3$  (a),  $\text{BaFeO}_3$  (b) e  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (c) sintetizadas em diferentes condições experimentais.  $[\text{AO}_7]_0 = 5$  ppm;  $[\text{perov}] = 500$  ppm.

**Figura 5.5.** Remoção de  $\text{AO}_7$  com as perovskites  $\text{BaTiO}_3$  (a)  $\text{BaFeO}_3$  (b), preparadas em diferentes condições experimentais, como fotocatalisador: Influência da concentração inicial de  $\text{AO}_7$ .  $[\text{perov}] = 500$  ppm.

**Figura 5.6.** Influência da concentração de perovskite na remoção de  $\text{AO}_7$ .

**Figura 5.7.** Resultados de toxicidade com solução  $\text{AO}_7$  25 ppm e com o sobrenadante das suspensões centrifugadas das diferentes perovskites.

**Figura 5.8.** Resultados dos ensaios de degradação de Diclofenac, após 6 h em montagem circular, utilizando diferentes perovskites: (a,c) – Espectros de absorvância UV-Vis; (b,d) – remoção de DIC.  $[\text{perov}] = 250$  ppm.

**Figura 5.9.** Ensaios de degradação de  $\text{AO}_7$  variando a composição de catalisador na posição B, fazendo variar a percentagem ferro e titânio.  $[\text{AO}_7]_0 = 25$  ppm;  $[\text{perov}] = 500$  ppm.

**Figura 5.10.** Decaimento da concentração de  $\text{AO}_7$  ao longo do tempo para os ensaios solares com  $\text{BaFeO}_3$  (a) e  $\text{BaTiO}_3$  (c), por análise de absorvância a 484 nm; Variação da temperatura e da irradiância da luz solar para os ensaios com  $\text{BaFeO}_3$  (b) e  $\text{BaTiO}_3$  (d).

**Figura 5.11.** Decaimento de diclofenac (DIC) ao longo do tempo para os ensaios com LED com os diferentes fotocatalisadores na ausência de persulfato (a) e na presença de persulfato (b).

**Figura 5.12.** Decaimento de DIC e TOC após 6 h com os diferentes fotocatalisadores na ausência de persulfato (a) e na presença de persulfato (b).

**Figura 5.13.** Decaimento de 2 ppm de DIC em água de matriz conhecida, com  $\text{BaTiO}_3\_MC$ .

**Figura 5.14.** Decaimento da absorvância para os ensaios de fotólise e foto-, eletro-, e fotoeletrocatalise com TiO<sub>2</sub>NTs.

**Figura 5.15.** Decaimento da absorvância, medida a 484 (a,c,e) e 310 nm (b,d,f), observado ao longo dos ensaios de degradação do AO7 com luz UV, com diferentes fotoânodos e métodos de preparação. \* *Slurry-paint*; \*\* Dopagem anódica; \*\*\* Reação hidrotérmica.

**Figura 5.16.** Decaimento da absorvância, medida a 484 (a,c) e 310 nm (b,d), observado ao longo dos ensaios de degradação do AO7 com luz visível, com diferentes fotoânodos e métodos de preparação. \**Slurry-paint*; \*\*\*Reação hidrotérmica.

**Figura 5.17.** Decaimento de AO7 com luz UV-Visível, com os diferentes electrólitos s- Sulfatos e C- cloretos e diferentes fotoelectrocatalise de TiO<sub>2</sub>NTs e TiO<sub>2</sub>NTs/La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> obtida por *Slurry-paint*; a 484 nm a) e a 310 nm b).



# Lista de Tabelas

**Tabela 2.1.** Energia de *Band Gap* de algumas perovescuites.

**Tabela 2.2.** Compilação de várias perovescuites sintetizadas de diferentes formas e com diferentes aplicações.

**Tabela 2.3.** Diferentes condições de anodização usadas para a obtenção de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 2.4.** Perovescuites testadas para a fotodegradação de alguns corantes da indústria têxtil.

**Tabela 2.5.** Toxicidade metabolitos AO7 degradação com *Daphnia Magna* (Sigma-Aldrich\_fichas de segurança).

**Tabela 3.1.** Compilação das diferentes condições experimentais testadas para a preparação das placas de nanotubos de óxido de titânio.

**Tabela 3.2.** Condições experimentais dos ensaios realizados com os elétrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs e de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/(La,Ba)/Fe,TiO<sub>3</sub>.

**Tabela 4.1.** Propriedades físicas dos pós de Perovescuite preparados por diferentes condições experimentais.

**Tabela 4.2.** Imagens FESEM das placas de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs obtidas por anodização em diferentes condições experimentais (ver secção 3.2.1).

**Tabela 5.1.** Resultados dos ensaios de fotocatalise com energia solar utilizando diferentes perovescuites: massa de catalisador -0.5 g/L; [AO7]<sub>0</sub> = 5 mg/L; Volume de solução= 50 mL; Duração do ensaio – 4 h.

**Tabela 5.2.** Resultados dos ensaios de fotólise e de adsorção e fotocatalise, com a perovescuite BaFeO<sub>3</sub>\_MC\_1130 °C\_4 h, utilizando energia solar e diferentes concentrações de AO7: Massa de catalisador - 0.5 g/L; Volume de solução=50 mL; Duração do ensaio – 4 h.

**Tabela 5.3.** Resultados dos ensaios de fotocatalise com as perovescuites BaFeO<sub>3</sub>\_MC e BaTiO<sub>3</sub>\_PC, com diferentes quantidades de perovescuite em suspensão, utilizando energia solar: [AO7]<sub>0</sub>=5 mg/L; Volume de solução= 50 mL; Duração do ensaio – 4 h.

**Tabela 5.4.** Resultados dos ensaios de fotólise e fotocatalise com energia solar: massa de catalisador – 100 mg; [AO7]<sub>0</sub> = 25 mg/L; Volume de solução=200 mL; Duração do ensaio – 4 h.

**Tabela 5.5.** Resultados dos ensaios de fotoeletrodegradação com lâmpada UV utilizando como fotoânodos TiO<sub>2</sub>NTs e perovescuites preparados por diferentes técnicas sobre TiO<sub>2</sub>NTs. [AO7]<sub>0</sub> = 25 mg/L; Volume de solução=170 mL; Eletrólito – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,5 g/L; Duração do ensaio – 6 h.

**Tabela 5.6.** Resultados dos ensaios de degradação com lâmpada de solário (radiação visível): [AO7]<sub>0</sub> = 25 mg/L; Volume de solução=170 mL; Eletrólito – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,5 g/L; Duração do ensaio – 6 h.

**Tabela 5.7.** Resultados dos ensaios de degradação com lâmpada UV-Vis, com diferentes eletrólitos: [AO7]<sub>0</sub> = 25 mg/L; Volume de solução=170 mL; Duração do ensaio – 6 h. TiO<sub>2</sub>NTs/La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> obtida por *Slurry-paint*.



# Lista de Acrónimos

Abs	Absorvância
AO7	<i>Acid Orange 7</i>
AOPs	Processos de oxidação avançada
AS	Ácido sulfanílico
BDD	Diamante dopado com boro
CQO	Carência Química de Oxigênio
DIC	Diclofenac
DRX	Difratograma de Raio X
<i>Eg</i>	Energia de <i>Band Gap</i>
FESEM	<i>Field Emission Scanning Eletron Microscope</i>
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
NA	1-amino-2-naftol
NTs	Nanotubos
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
SEM	<i>Scanning Eletron Microscope</i>
TEM	<i>Transmission Eletron Microscopy</i>
TOC	Carbono Orgânico Total
UV	Ultra-Violeta
Vis	Visível

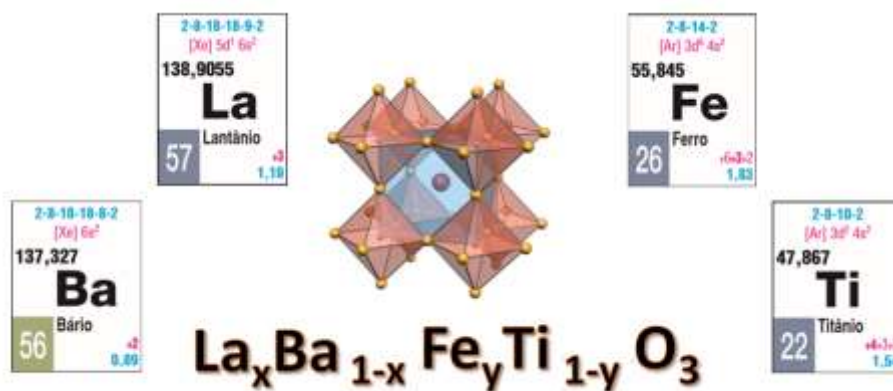


# Capítulo 1

## Introdução

O Homem é um ser com vontade de saber e conhecer sempre mais, é um ser insatisfeito com conhecimento escasso, que procura sempre perceber e controlar o mundo que o rodeia. Contudo, a evolução não trouxe apenas vantagens, pois com a evolução também a poluição aumentou, e a poluição aquática é, sem qualquer dúvida, uma preocupação atual. São inúmeros os poluentes da água, e a Água é um bem essencial à Vida, que deve ser preservado.

Assim, torna-se urgente encontrar materiais novos que possam usar uma energia gratuita, como a luz solar, para degradar poluentes orgânicos persistentes no meio aquático. Essa é a maior motivação deste trabalho, e os materiais estudados são óxidos metálicos com estrutura do tipo perovskites do tipo  $(La,Ba)(Fe,Ti)O_3$  (Fig. 1.1). Foi com este intuito que se iniciou este trabalho. Porém, a investigação não é um caminho que se traça e percorre sem obstáculos, e por isso, ao longo desta Tese vai ser descrito o trabalho que foi realizado durante quase 5 anos de Doutorado.



**Figura 1.1.**  
Elementos químicos e estrutura perovskítica genérica em estudo.

## Enquadramento do trabalho

A maioria dos óxidos conhecidos que são capazes de degradar fotocataliticamente poluentes orgânicos são economicamente inviáveis, ou os processos têm baixo rendimento e, na maioria dos casos, são ativados por radiação UV.

É importante estudar e descobrir novos óxidos que permitam estender a sua fotorresposta à região da luz visível. Os óxidos  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$  apresentam um elevado potencial como fotocatalisadores na região da luz visível, essencialmente devido à sua reduzida energia de *Band Gap* ( $E_g$ ).

Este trabalho consistiu na preparação de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite da família  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $0 \leq x, y \leq 1$ , usando o método cerâmico (via sólida), ou o método de polimerização de complexos, baseado na poliesterificação entre ácido cítrico e etilenoglicol. Este último método foi escolhido por ser referido na literatura como dando origem a materiais com características promissoras para serem utilizados em fotocatalise.

Após a síntese e a caracterização, todos os pós foram utilizados em estudos de degradação catalítica heterogénea de poluentes orgânicos modelo - AO7 e Diclofenac – utilizando diferentes fontes para ativar os catalisadores perovskíticos, nomeadamente, radiação UV, visível e solar e energia elétrica.

Para tentar eliminar a etapa de remoção dos catalisadores em suspensão, alguns óxidos metálicos foram depositados sobre substrato de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , obtidos por anodização de placas de Ti. Foi também estudada a possibilidade de formação de perovskites sobre placa de nanotubos de dióxido de titânio por reação hidrotérmica.

## Objetivos do Trabalho

O objetivo principal deste trabalho foi preparar óxidos mistos de La, Ba, Fe e Ti, com estrutura perovskítica, que pudessem ser utilizados em fotocatalise, de preferência ativada por luz visível ou solar. Na preparação dos catalisadores perovskíticos não houve a preocupação de estudar limites de solubilidade dos diferentes átomos no(s) composto(s) resultante(s). Efetivamente, verificou-se em diferentes estudos recentes que misturas de perovskites diminuem a energia de *Band Gap* face à das diferentes perovskites isoladas, como relata Zhang *et al.* (2016), onde a heteroestrutura entre o  $\text{TiO}_2$  e os semicondutores utilizados possibilita uma diminuição nessa energia de *Band Gap*. Este aspeto é também relatado em estudos como Chen *et al.* (2013), Zhang *et al.* (2016), Cui *et al.* (2018), Chang *et al.* (2020) e Liu *et al.* (2020), que demonstram um aumento da atividade fotocatalítica dos materiais com heteroestruturas.

Para atingir o objetivo principal deste trabalho foram definidos objetivos mais específicos:

- Preparar foto(eleto)catalisadores altamente ativos de nano-semicondutores de  $(\text{La,Ba})(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$  para utilizar na degradação de poluentes orgânicos, nomeadamente, um corante têxtil, o AO7, e um composto farmacêutico, o diclofenac.

- Escolher de entre os materiais fotocatalíticos preparados os que permitam estender a sua fotorresposta à região da luz visível.
- Estudar as melhores condições para preparar experimentalmente substratos de nanotubos de dióxido de titânio, Ti/TiO<sub>2</sub>NTs.
- Preparar filmes de óxidos de perovesquites depositados sobre substrato de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs, de modo que sejam estáveis mecânica, estrutural, química e electroquimicamente, e que sejam passíveis de ser utilizados em estudos ambientais.
- Definir experimentalmente quais os parâmetros x e y que apresentam melhores eficiências fotocatalíticas, tendo como base ensaios com suspensões La<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>, e utilizando radiação UV, visível e solar.

## **Estrutura da Tese**

Esta tese está estruturada em 6 capítulos. No presente capítulo foi definido o tema da investigação e as motivações, apresentando-se as razões que levaram à elaboração deste trabalho. Foi também descrita, de forma breve, a metodologia adotada e definidos os objetivos a atingir e, por fim, apresentada a estrutura do trabalho.

No segundo capítulo destaca-se a revisão bibliográfica, onde são tratados os tópicos principais necessários à compreensão deste trabalho. Assim, é evidenciando o estado atual do conhecimento sobre a preparação e caracterização de perovesquites, as suas propriedades e aplicações e a sua importância nos dias de hoje, e também a sua aplicabilidade em remediação ambiental, dando ênfase aos poluentes têxteis e farmacêuticos e o seu impacto ambiental.

No terceiro capítulo, relativo aos materiais e métodos, estão indicados os equipamentos usado nos diferentes procedimentos laboratoriais, sendo aprofundados apenas os métodos mais relevantes e específicos deste trabalho.

Os resultados e a sua discussão são apresentados nos capítulos 4 e 5, onde são discutidos os resultados relevantes da caracterização e da aplicação das perovesquites, respetivamente.

Finalmente, no sexto capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho e perspectivas de trabalhos para o futuro.

# Capítulo 2

## Revisão da Literatura

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os temas que serviram de base à realização deste trabalho, nomeadamente, as perovescuites, o que são, formas de preparação e de caracterização, e a sua utilização em aplicações ambientais.

### 2.1. Perovescuites, preparação e caracterização

A denominação “perovescuite” foi atribuída pela primeira vez aos óxidos de cálcio e titânio com a fórmula química  $\text{CaTiO}_3$  (1839), tendo-se posteriormente generalizado (Zhu *et al.*, 2014; Grabowska, 2016).

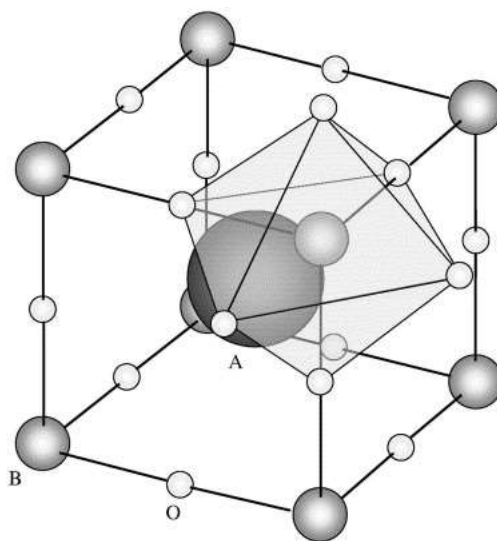
Os óxidos do tipo perovescuite são uma classe de compostos com a fórmula geral  $\text{ABX}_3$  (Grabowska, 2016) onde A é o catião maior, que pode ser um metal alcalino ou alcalino terroso, B é o catião menor, normalmente um metal de transição, e X é um anião, na maior parte das vezes oxigénio (Pradhan *et al.*, 2013; Kanhere e Chen, 2014). Ainda que  $\text{ABX}_3$  seja a fórmula mais geral, as perovescuites também podem assumir a fórmula ou  $\text{A}_2\text{BO}_4$  (Zhu *et al.*, 2014). Embora os compostos mais numerosos e interessantes da estrutura da perovescútica sejam os óxidos, alguns carbonetos, nitretos, halogenetos e hidretos também cristalizam nessa estrutura (Pena e Fierro, 2001).

Os óxidos de perovescuite são uma importante classe de materiais funcionais, pois apresentam uma vasta gama de estequiometrias e estruturas cristalinas (Pena e Fierro, 2001; Zhu *et al.*, 2014), exibindo propriedades adequadas para inúmeras aplicações tecnológicas (Kanhere e Chen, 2014). Estas propriedades são devidas às inúmeras possibilidades de substituição parcial nas posições A e B, pois cerca de 90% dos elementos naturais da Tabela Periódica são estáveis numa estrutura de óxido do tipo perovescuite, resultando em compostos com a fórmula genérica  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$  (Pena e Fierro, 2001; Zhu *et al.*, 2014, Chen *et al.*, 2018), sem destruição da estrutura matriz e oferecendo a possibilidade de correlacionar a química do estado sólido com as propriedades catalíticas (Zhu *et al.*, 2014). Estes óxidos são relativamente simples de sintetizar devido à flexibilidade da estrutura (Pena e Fierro, 2001).

Embora a estrutura ideal de perovescuite tenha simetria cúbica ( $\text{P}_{m-3m}$ ), a diferença de tamanhos entre os catiões A e B provoca distorções na rede cristalina e insere alterações muito importantes no tamanho de grão e na morfologia das perovescuites, bem como nas suas propriedades físicas e químicas (Guo e Liu, 2008; Zhou *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2014). Na realidade, existem perovescuites que cristalizam em diferentes sistemas cristalinos: cúbico,

ortorrômbico, tetragonal, monoclinico, hexagonal, trigonal e triclinico, dependendo dos detalhes das rotações octaédricas (Grabowska, 2016).

Na perovskite ideal de estrutura cristalina cúbica o elemento A é 12 vezes coordenado por aniões de oxigénio, enquanto o catião metálico do local B é coordenado 6 vezes (Humayun *et al.*, 2016), ou seja,  $\text{BO}_6$  Octaédrica, sendo o ião B central e estando o ião A posicionado num local dodecaédrico no meio do cubo (Grabowska, 2016), como mostra a Fig. 2.1, adaptada de Tanaka *et al.*, 2001).



**Figura 2.1.**

Estrutura cúbica,  $P_{m-3m}$ , com ião B rodeado de seis oxigénios ( $\text{BO}_6$ ), e com o ião A posicionado num local dodecaédrico no meio do cubo ( $\text{AO}_{12}$ ) (Tanaka *et al.*, 2001).

### 2.1.1. Propriedades das perovskites

De acordo com o tipo de catiões A e B, as perovskites do tipo  $\text{ABO}_3$  exibem diferentes propriedades físicas, desde ferro-, piezo- e piroelétricas e efeitos eletro-ópticos, tendo, por isso, sido usadas em inúmeras aplicações tecnológicas, como materiais eletrônicos, estruturais, magnéticos e refratários (Grabowska, 2016). São referidos na literatura alguns exemplos que servem para ilustrar essas propriedades: O  $\text{BaTiO}_3$  exhibe ferroelectricidade, o  $\text{SrRuO}_3$  ferromagnetismo e o  $\text{LaFeO}_3$  fraco ferromagnetismo; O  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  apresenta supercondutividade e o  $\text{LaCoO}_3$  grande condutividade térmica (Pena e Fierro, 2001).

Os óxidos com estrutura de perovskite, dependendo da composição química, também podem ter diferentes comportamentos elétricos: de isoladores a semicondutores, condutores ou mesmo supercondutores (Zhu *et al.*, 2014).

### 2.1.2. Processos de síntese das perovskites

O método de síntese influencia fortemente a estrutura, o tamanho, a morfologia, as fases cristalinas e as potenciais aplicações dos óxidos mistos de perovskite (Abazari *et al.*, 2014; Grabowska, 2016).

Existem vários métodos para a síntese de óxidos de perovskite puros ou dopados: estado sólido, combustão, sol-gel, decomposição térmica de composto bimetálico, método sonoquímico, microemulsão, polimerização de complexos, *eletrospinning*, co-precipitação, método hidrotérmico, *dry spray*, pirólise e micro-ondas assistido (Janbutrach *et al.*, 2014; Grabowska, 2016). Um fator de grande importância é a seleção da temperatura de calcinação a que a perovskite é submetida após a sua síntese (Tseng *et al.*, 2005).

Os métodos clássicos de preparação incluem reação em estado sólido, onde a síntese do óxido se dá em mistura equimolar dos constituintes, e a síntese por decomposição, que requer temperaturas de síntese mais baixas (< 1100 K), sendo o produto final mais puro e homogêneo (Pena e Fierro, 2001).

A reação em estado sólido é o método mais convencional para a síntese de compostos cerâmicos, sendo um dos métodos de preparação de perovskites mais antigos. Num primeiro passo efetua-se a mistura mecânica de pós, sais de óxidos ou carbonatos, e de seguida procede-se ao tratamento térmico a alta temperatura. As propriedades dos materiais de perovskite estão intrinsecamente relacionadas com as condições de preparação e de sinterização, e uma vantagem deste método é a grande disponibilidade de dados experimentais na literatura. Por outro lado, uma das limitações da reação em estado sólido está associada ao tamanho das partículas e à ampla distribuição de tamanhos das partículas do material final (Athayde *et al.*, 2016).

Na preparação de perovskites por reações convencionais de estado sólido as partículas obtidas são tipicamente na escala de  $10^{-6}$  m e obtêm-se partículas aglomeradas de diferentes morfologias e tamanhos variados, podendo existir impurezas devido a reações incompletas (Grabowska, 2016). Na síntese a altas temperaturas, os pós obtidos têm uma área superficial específica baixa, o que levou ao desenvolvimento de métodos químicos que permitam diminuir a temperatura de preparação dos óxidos mistos e obter um pó ultrafino e quimicamente puro (Nakayama *et al.*, 2001).

O método de polimerização de complexos (PC) tem como base a reação do tipo Pechini (Kakihana *et al.*, 1997; Udawatte *et al.*, 1998; Vinothini *et al.*, 2006). A técnica baseia-se na poliesterificação *in situ* entre ácido cítrico e etilenoglicol (Kakihana e Okubo, 1998), ocorrendo a formação de complexos entre os iões e o ácido cítrico; o aquecimento a baixas temperaturas conduz à formação de uma resina transparente e, posteriormente, um aumento na temperatura leva à pirolise, que produz um pó precursor da perovskite (Udawatte *et al.*, 1998). É um método simples, apresenta um custo reduzido, pois as temperaturas usadas são relativamente baixas, é rápido, amigo do ambiente e é bem-sucedido para a atividade fotocatalítica. A mistura

de elementos dá-se a nível molecular, e parâmetros como cristalinidade, tamanho de partícula e morfologia dependem das temperaturas usadas. Não necessita moagem intermédia, obtêm-se partículas ultrafinas de elevada pureza, apresenta boa homogeneidade e capacidade para revestir grandes áreas de substrato (Kim *et al.*, 2003). Segundo Iervolino e colaboradores (2016), um aumento da quantidade de ácido cítrico na síntese de LaFeO<sub>3</sub> aumenta a área superficial da perovesquite, e causa transformações na estrutura cristalina. Em geral, os catalisadores preparados pela técnica PC têm uma atividade fotocatalítica mais alta do que quando preparados pelo método de reação convencional no estado sólido (Ikeda *et al.*, 1998).

### 2.1.3. Estrutura perovesquítica e fator de tolerância

No início dos anos 1920, Goldschmidt propôs a utilização de um “fator de tolerância”,  $t$ , para estudar a estabilidade das perovesquites, que pode ser calculado pela Eq. 2.1, onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são os raios iónicos de A, B e O, respetivamente. Embora a perovesquite ideal tenha estrutura cúbica, com  $t=1$ , descobriu-se que os valores de  $t$  da maioria das perovesquites cúbicas estão na faixa de 0,8 a 0,9, ocorrendo distorções para um  $t$  mais amplo (Chonghe *et al.*, 2004). Por outro lado, desde que na estrutura perovesquítica  $r_A > 0.09$  nm e  $r_B > 0.051$  nm, todos os catiões na estrutura obedecem à restrição  $0.75 < t < 1.0$  (Zhu *et al.*, 2014).

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad 2.1$$

A maioria das perovesquites são distorcidas e não possuem estrutura cúbica ideal. Em alguns casos a estrutura cúbica ocorre se  $0.89 < t < 1$ . Por exemplo, GdFeO<sub>3</sub>, com  $t = 0.81$ , apresenta estrutura ortorrômbica. Se  $t > 1$  ocorre a estrutura hexagonal. Contudo, como as perovesquites não são realmente compostos iónicos e como os valores  $t$  também dependem dos valores tomados para os raios iónicos, o fator de tolerância apenas dá uma estimativa aproximada da estrutura cristalina (Pradhan and Roy, 2013).

Perante a perovesquite genérica alvo de estudo neste trabalho, (La,Ba)(Fe,Ti)O<sub>3</sub>, é pertinente referir os valores de raio iónico segundo Shannon (1976) para os elementos estudados, sendo que, Ba<sup>2+</sup> com número de coordenação 12 apresenta um raio de 1.61 nm, La<sup>3+</sup> com coordenação 12 apresenta um raio ligeiramente menor correspondendo a 1.36 nm, Fe<sup>3+</sup> com coordenação 6 apresenta um raio de 0.605 nm, Ti<sup>4+</sup> com coordenação 6 tem um raio iónico de 0.585 nm e o O<sup>2-</sup> com coordenação 6 apresenta o valor de 1.40 nm.

### 2.1.4. Caracterização das perovesquites

A caracterização de um material leva-nos conhecer a sua estrutura e as suas propriedades físico-químicas, e a relação entre ambas ir-se-á refletir no “como e onde o material pode ser usado” (Zhu *et al.*, 2014).

A caracterização convencional dos óxidos perovskíticos é realizada por DRX, FT-IR, TEM e SEM (Zhu *et al.*, 2014). A DRX permite o acesso às propriedades cristalográficas globais das amostras, indicando, por exemplo, as fases presentes (Abou-Ras *et al.*, 2016). A TEM fornece informações sobre as propriedades de interfaces entre camadas individuais e limites de grãos (Abou-Ras *et al.*, 2016). As imagens SEM permitem observar a morfologia da superfície e o tamanho e a forma do grão (Kong *et al.*, 2015). Contudo, podem ser utilizadas outras técnicas com fins mais específicos: A espectroscopia de Raman é utilizada para investigar as fases presentes nos pós (Vinothini *et al.*, 2006); Os estudos de impedância também são importantes na avaliação das propriedades elétricas e dielétricas de diversas nanoestruturas cerâmicas, como condutividade, comportamentos dielétricos e características de relaxamento (Slimani *et al.*, 2020); Os tamanhos e a morfologia dos cristais podem fornecer pistas sobre as propriedades óticas de nanomateriais semicondutores (Abazari *et al.*, 2014).

A energia de *Band Gap* ( $E_g$ ) também é muito importante para a pesquisa das propriedades dos sólidos, uma vez que, para uma determinada espécie, nos indica a diferença de energia entre o topo da banda de valência, repleta de elétrons, e a parte inferior da banda de condução, sem elétrons (Lima, 2013). Assim, nos casos em que  $E_g$  é nula, o material tem comportamento metálico; se  $E_g$  for positivo e se for possível que uma radiação excite os elétrons, fornecendo-lhes energia para "saltarem" para a banda de condução, temos um semiconductor; se  $E_g$  for tão grande que seja impossível aos elétrons passarem à banda de condução, temos um isolador. Assim, um semiconductor é uma espécie que absorve radiação a comprimentos de onda inferiores ao comprimento de onda a que corresponde a sua  $E_g$ , produzindo pares elétron-lacuna (Murphy, 2007).

Idealmente, um semiconductor deve apresentar uma  $E_g$  baixa (vulgarmente designada por banda estreita) para que os elétrons necessitem de menos energia para "saltarem" para a banda de condução. Neste caso, radiação com menor energia corresponde a comprimentos de onda superiores, ou seja, existe a possibilidade de elétrons passarem para a banda de condução com radiação visível, que é menos energética. Se os materiais não forem de banda suficientemente estreita para serem ativados por radiação da zona do visível, será necessário recorrer a radiação ultravioleta, de menor comprimento de onda, mas mais energética.

A energia de *Band Gap* ( $E_g$ ) das perovskites  $ABO_3$  pode ser investigada através de absorção óptica (Lee *et al.*, 2000). Para determinar a energia de *Band Gap*, é usada a refletância difusa, e a energia  $E_g$  pode ser determinada a partir de gráficos de Tauc (Lee *et al.*, 2000). O método de Tauc é uma importante ferramenta na caracterização da  $E_g$  dos materiais (Tauc, 1966). Tauc estudou propriedades ópticas e estruturas de Ge e Si e outros semicondutores amorfos (Tauc, 1968). Na Eq. 2.2, é possível observar a relação proposta por Tauc, David e Mott, onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e a energia de fóton é designada por  $h\nu$ , sendo  $A$  uma constante (Lima, 2013).

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad 2.2$$

(Onde: n reflete a natureza da transição das amostras, sendo 1/2 para a transição direta permitida)

O espectro de refletância difusa é convertido pela Função Kubelka–Munk (KM), Eqs. 2.3 e 2.4 (Lima, 2013).

$$h\nu = 1239.7/\lambda \quad 2.3$$

$$KM = ((1-R)^2)/2R \quad 2.4$$

(Onde: h é a constante de Plank, v é a frequência, λ é o comprimento de onda e R é a refletância)

Uma baixa percentagem de refletância difusa significa maior absorção no comprimento de onda correspondente, sendo possível, assim, perceber se a zona de absorção elevada se encontra no UV ou no visível. A  $E_g$  do material determina a região ideal de absorção, e pode ser influenciada pelo tamanho do cristalito (Lima, 2013).

Verificou-se que as  $E_g$  são fortemente dependentes de B, na estrutura  $ABO_3$ . Em relação ao A, a interferência dá-se pelo tamanho iônico, e os cátions alcalinoterrosos menores conduzem a  $E_g$  maiores (Lee *et al.*, 2000). Por exemplo, as  $E_g$  foram avaliadas nas estruturas  $MNdTa_2O_7$ ,  $MLaTa_2O_7$ ,  $MPrTa_2O_7$  e  $MSmTa_2O_7$  e concluiu-se que a  $E_g$  é insignificamente dependente do cátion monovalente M e fortemente dependente de Nd, La, Pr ou Sm, sendo o Nd que apresenta melhor atividade fotocatalítica e, esta diminuiu na sequência de  $Rb > Cs > Na > H$  (Machida *et al.*, 2003).

Modificações estruturais na matriz perovésquítica podem levar a diferenças na  $E_g$ : O nanocompósito  $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$  exibe um valor em torno de 3,30 eV, mas o valor de  $E_g$  aumenta ligeiramente para cerca de 3,35-3,37 eV com a adição de  $WO_3$  (Slimani *et al.*, 2020). Na Tabela 2.1. apresentam-se valores da energia de *Band Gap* encontrados na literatura para algumas das perovésquites sintetizadas neste trabalho.

**Tabela 2.1.** Energia de *Band Gap* de algumas perovésquites.

<b>Perovésquite</b>	<b>E. Band Gap/eV</b>	<b>Referência</b>
BaTiO <sub>3</sub>	3.0-3.3	Grabowska, 2016; Kappadan <i>et al.</i> , 2016
FeTiO <sub>3</sub>	2.8	Kanhere e Chen, 2014; Grabowska, 2016
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.2	Kim <i>et al.</i> , 1999
LaFeO <sub>3</sub>	2.0-2.56	Kanhere e Chen, 2014; Humayun <i>et al.</i> , 2016; Tang <i>et al.</i> , 2013; Grabowska, 2016; Parida <i>et al.</i> , 2010; Celorrio <i>et al.</i> , 2014; Abazari <i>et al.</i> , 2014

Os óxidos de perovésquite  $ABO_3$  com estreita  $E_g$  têm atraído enorme atenção devido às suas potenciais aplicações nas mais diversas áreas, como fotocatalise, sensores químicos, eletrocatalise, supercondutores, conversão de  $CO_2$ , entre outros (Humayun *et al.*, 2016). As

perovskites com titânio na sua composição apresentam geralmente um valor de  $E_g$  superior a 3,0 eV, com excelentes propriedades fotocatalíticas sob radiação UV (Kanhare e Chen, 2014).

$\text{LaFeO}_3$ , pelo seu valor de  $E_g$  deveria ser um potencial fotocatalisador sob luz visível. Contudo, geralmente exibe baixa atividade fotocatalítica, provavelmente devido à baixa área de superfície e absorção de luz visível limitada (Humayun *et al.*, 2016). Uma  $E_g$  estreita e forte absorção da luz visível são responsáveis pela alta atividade fotocatalítica na luz visível (Tang *et al.*, 2013).

### **2.1.5. Importância das perovskites**

As aplicações de perovskites são inúmeras, tais como, catalisadores (Sumathi *et al.*, 1998; Pena e Fierro, 2001; Popa e Kakihana, 2002; Wang *et al.*, 2004; Machida *et al.*, 2006; Soares *et al.*, 2013), eletrocatalisadores para evolução de  $\text{O}_2$  e de  $\text{Cl}_2$  (Ciríaco *et al.*, 1999; Ciríaco *et al.*, 2001), sensores químicos (Pena e Fierro, 2001; Popa e Kakihana, 2002; Slimani *et al.*, 2020), materiais de eletrodo em células de combustível, condensadores multicamadas, moduladores elétricos (Janbutrach *et al.*, 2014; Tseng e Wu, 2005). Também têm sido aplicadas em *solid fuel cells* (Popa e Kakihana, 2002) quer como cátodo (Pena e Fierro, 2001), ânodo ou como eletrólito sólido (Rodrigues *et al.*, 2014). Podem ainda ser utilizados como componentes de membranas cataliticamente ativas, supercondensadores, baterias solares e de íons de lítio e transístores, fotodetetores (Slimani *et al.*, 2020).

Como catalisadores, as perovskites têm sido usadas em reações de oxidação (Popa e Kakihana, 2002), mais especificamente na conversão de dióxido de carbono, oxidação de metano e oxidação catalítica de tolueno (Amirfakhri *et al.*, 2014) nas reações de oxidação de CO e de hidrocarbonetos, na redução de poluição por decomposição de  $\text{NO}_x$ , em reações de hidrogenação de óxidos de carbono, fotocatalise, eletrocatalise (Pena e Fierro, 2001).

### **2.1.6. Preparação e aplicação de perovskites $(\text{La,Ba})(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$**

O método de preparação de um material é uma questão importante na catálise, pois pode servir para definir a estrutura e as propriedades físico-químicas desejadas (Zhu *et al.*, 2014). A síntese de  $\text{BaTiO}_3$  é influenciada pela natureza da atmosfera de reação, podendo ocorrer compostos intermediários (Beaugar *et al.*, 1983). A moagem reduz a temperatura da formação e acelera a taxa de formação de  $\text{BaTiO}_3$ , que por vezes é incompleta, e o pó moído contém grandes quantidades de  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  após calcinação a 1200 ° C (Beaugar *et al.*, 1983; Gomez-Yañez *et al.*, 2000). O  $\text{BaTiO}_3$  pode cristalizar em diferentes sistemas cristalinos e,  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal apresenta melhor desempenho fotocatalítico que  $\text{BaTiO}_3$  cúbica, enquanto que nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  tetragonais são um fotocatalisador eficiente para a degradação de poluentes orgânicos (Kappadan *et al.*, 2016). As perovskites de titânio são promissoras em fotocatalise devido à sua excelente resistência à fotocorrosão e elevada estabilidade térmica, e  $\text{BaTiO}_3$

apresenta um excelente desempenho fotocatalítico no eletrólise da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (Grabowska, 2016).

As perovskites com titânio na posição B, ATiO<sub>3</sub>, são materiais semicondutores com propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e fotocatalíticas de interesse, e são estudadas em aplicações fotocatalíticas (Grabowska, 2016).

O titanato de bário e outros materiais do tipo perovskite são investigados para possíveis aplicações comerciais em memórias dinâmicas de acesso aleatório, e memórias não voláteis (Lee *et al.*, 2000). BaTiO<sub>3</sub> possui propriedades piezoelétricas e ferroelétricas (Zhu *et al.*, 2012; Özen *et al.*, 2016; Kanhere e Chen, 2014), é o material ferroelétrico mais popular com estrutura perovskítica, com alta permissividade e baixas perdas dielétricas (Kaur *et al.*, 2015). Essas características potenciam a utilização em vários dispositivos eletrônicos e ópticos, como sensores, atuadores (Slimani *et al.*, 2020), capacitores ((Lee *et al.*, 2000; Gomez-Yañez *et al.*, 2000; Zhu *et al.*, 2012; Liming *et al.*, 2014; Kaur *et al.*, 2015; Slimani *et al.*, 2020). Também foi reconhecido como um material importante para ser utilizado em ressonadores mecânicos acionados eletricamente e interruptores óticos controlados eletricamente (Liming *et al.*, 2014).

Entre os diferentes óxidos metálicos com estrutura de perovskite, LaFeO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub> mostram um alto potencial como fotocatalisadores na região de luz visível, principalmente devido à sua *E<sub>g</sub>* reduzida (Jing *et al.*, 2011; Thirumalairajan *et al.*, 2014).

LaFeO<sub>3</sub> ortorrômbico sintetizado pelo método sol-gel a diferentes temperaturas apresenta uma transformação de estrutura irregular para formato hexagonal, com aumento na fotoatividade para temperaturas de calcinação de 500 a 900 °C (Parida *et al.*, 2010). A fotoatividade dos nanosemicondutores segue a ordem LaFeO<sub>3</sub>-500 > LaFeO<sub>3</sub>-600 > LaFeO<sub>3</sub>-700 > LaFeO<sub>3</sub>-800 > LaFeO<sub>3</sub>-900, enquanto a área superficial decresce de 25.8 para 5.8 m<sup>2</sup>/g, acompanhada por um aumento do tamanho de partícula de 24 a 104 nm, respectivamente (Parida *et al.*, 2010). LaFeO<sub>3</sub> com uma fase ortorrômbica, com unidades octaédricas de FeO<sub>6</sub>, tem sido muito investigado para aplicações em várias tecnologias avançadas, como catalisadores, materiais de eletrodos em células de combustível de óxido sólido e vários tipos de sensores químicos e de biossensores gases e fotocátalise (Iervolino *et al.*, 2016; Kappadan *et al.*, 2016). Possui ainda potenciais aplicações em reações redox, materiais eletromagnéticos, eletrocátalise e fotocátalise, devido ao seu baixo custo, alta estabilidade e não toxicidade (Humayun *et al.*, 2016).

Também existem várias evidências para a atividade fotocatalítica de LaFeO<sub>3</sub> (Grabowska, 2016, Kappadan *et al.*, 2016), pois é um material promissor que pode atuar como um fotocatalisador eficiente da luz visível devido à sua energia de *Band Gap* estreita e propriedades optoeletrônicas exclusivas (Grabowska, 2016). O LaFeO<sub>3</sub> (2,1 eV) foi usado para degradação de poluentes e evolução do hidrogénio sob luz visível (Kanhere e Chen, 2014). Existem vários estudos que destacam as propriedades fotocatalíticas de LaFeO<sub>3</sub>, tornando esta perovskite candidata à fotoeletrólise da água devido à sua boa estabilidade e inércia química (Celorrio *et al.*, 2014).

A substituição em  $\text{LaFeO}_3$  com vários metais de transição melhora as propriedades magnéticas e elétricas como, por exemplo,  $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (Phokha *et al.*, 2014). Noutro estudo realizado com diferentes óxidos perovesquíticos foi obtida uma sequência para melhor desempenho na atividade fotocatalítica para a degradação da água, devido à estrutura de banda eletrônica e à estrutura de grão do material, que é a seguinte:  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 \gg \text{PrLaTi}_2\text{O}_7 > \text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 > \text{NdLaTi}_2\text{O}_7 > \text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Hwang *et al.*, 2003).

Alguns estudos mostram a utilização de perovesquites da família  $(\text{La,Ba})(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$ : Shankar *et al.* (2016) concluiu que  $\text{BaLa}(\text{FeTi})\text{O}_6$  não é uma perovesquite dupla ordenada, uma vez que as ocupações dos íons Ba / La no local A e dos íons Fe / Ti no local B são desordenadas, resultando na célula cúbica primitiva no grupo espacial  $\text{P}_{m-3m}$ ; Reichmann *et al.* (2015), estudou o efeito da substituição de catiões no local B em perovesquites  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ; e Phokha *et al.* (2015) efetuou estudos sobre a família  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$ ) preparada pelo método de polimerização de complexos, e todas as amostras mostraram estrutura ortorrômbica com tamanhos de cristalitos de  $24 \pm 3$  a  $74 \pm 5$  nm. A Tabela 2.2 sumariza alguns estudos desta família.

A estequiometria do oxigênio influencia fortemente a estrutura cristalográfica do  $\text{BaFeO}_3$ , sendo observadas estruturas hexagonais, pseudo-cúbicas, tetragonais e ortorrômbicas. As propriedades do sistema, como propriedades magnéticas e permeabilidade ao oxigênio, também dependem da estequiometria do oxigênio (Ahmed *et al.*, 2019).

**Tabela 2.2.** Compilação de várias perovesquites sintetizadas de diferentes formas e com diferentes aplicações.

Perovesquite	Preparação	Observações	Referência
BaTiO <sub>3</sub>	Estado sólido BaCO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> 900 °C; 1260 °C, 2 h	BaTiO <sub>3</sub> entra em competição com a formação de Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	Beauger <i>et al.</i> , 1983
	Estado sólido BaCO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> 700 a 1200 °C	A moagem não altera a sequência de reação, mas reduz a temperatura da formação e acelera a formação. A produção de BaTiO <sub>3</sub> é incompleta com grandes quantidades de Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> .	Gomez-Yañez <i>et al.</i> , 2000
	Polimerização de Complexos C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti + C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> + BaCO <sub>3</sub> 500– 900 °C, 5 h	Coexistem as fases cúbica, tetragonal e hexagonal de BaTiO <sub>3</sub> a 500 °C e só tetragonal a 600 °C e superior	Vinothini <i>et al.</i> , 2006
	Estado sólido BaCO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> 1130°C, 4 h	Excelente capacidade piezoelétrica	Shao <i>et al.</i> , 2008
	Estado sólido BaCO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> 700 a 1200 °C	Obtiveram-se partículas puras de 250 nm, tetragonais com alta permissividade dielétrica, alta resistência de isolamento.	Lee <i>et al.</i> , 2012
	Mistura química húmida TiOSO <sub>4</sub> +BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O+NH <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 1290 °C, 2 h	O álcool como inibidor do crescimento de cristais de BaCO <sub>3</sub> promove a formação de precursores uniformes	Chi <i>et al.</i> , 2015
Polimerização de Complexos C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> BaO <sub>4</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> 500 °C, 700 °C, 850 °C e 1100 °C.	A calcinação a 1100°C mostrou estrutura tetragonal e a 850°C estrutura cúbica. Ambos foram usados como fotocatalisador para degradação de <i>Methylene Blue</i> e os melhores resultados foram obtidos para a BaTiO <sub>3</sub> com a estrutura tetragonal.	Kappadan <i>et al.</i> , 2016	
BaFeO <sub>3</sub>	Estado sólido BaCO <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1250 °C, 12 h	Formação de fase pura de BaFeO <sub>2.73</sub> que demonstra comportamento dielétrico colossal	Ahmed <i>et al.</i> , 2019
	Sol-Gel Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +(Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, +H <sub>2</sub> O	Formação estrutura hexagonal de BaFeO <sub>3</sub> , testada para detecção de oxigênio	Penwell e Giorgi, 2014
La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>	Estado sólido La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> +BaCO <sub>3</sub> 1000 °C , 8 h	Obtiveram-se grãos de 1-4 µm; Desenvolvimento de membranas de transporte de oxigênio	Reichmann <i>et al.</i> , 2015
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Estado sólido La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> 1323 K , 6 h	Os pós são pressionados para pastilha antes de calcinação. Usados para a decomposição fotocatalítica da água	Hwang <i>et al.</i> , 2000

**Tabela 2.2.** (Continuação)

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Sol-Gel PEG4000+ $\text{LaN}_3\text{O}_9$ + $\text{CH}_3\text{COOH}$ + $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Ti}$ + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 500–1100 °C, 2 h	Quando preparado com 1.5 g PEG4000 obteve o máximo de atividade fotocatalítica na degradação de RBR-X3B.	Wang <i>et al.</i> , 2016
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Polimerização de Complexos $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ + $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 500–1100 °C, 2 h	Os pós de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ exibem áreas de superfície mais altas, melhor homogeneidade e são mais sensíveis à solução do que aquelas preparadas pelo método de estado sólido.	Hou and Ku, 2011
$\text{LaFeO}_3$	Microondas $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 850 W	Apresenta uma só fase e tem forma esférica. Possui forte absorção da luz visível, sendo ativo fotocataliticamente para a degradação de azul de metileno.	Tang <i>et al.</i> , 2013
$\text{LaFeO}_3$	Emulsão $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ + $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{OH}$ Temperatura ambiente	As nanopartículas obtidas são esféricas e com alguma aglomeração, e foram aplicadas na degradação de TBO e apresentou alta atividade fotocatalítica	Abazari <i>et al.</i> , 2014
$\text{LaFeO}_3$	Polimerização de Complexos $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ + $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 500 a 900 °C, 6 h	Sistema ortorrômbico com tamanho de grão de aproximadamente 80 nm, com aplicações tecnológicas	Popa e Kakihana, 2002
$\text{LaFeO}_3$	Sol-Gel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{OH}$ 500 a 900°C, 2h	Estrutura ortorrômbica com aplicação em fotocatalise para decomposição da água	Parida <i>et al.</i> , 2010

## 2.2. Aplicações ambientais de perovesquites

Existem muitos milhares de produtos químicos designados poluentes orgânicos persistentes (POPs), que apresentam tempos de meia-vida de anos ou décadas no solo e em sedimentos e vários dias na atmosfera (Jones e De Voogt, 1999). Os POPs são contaminantes ambientais, resistentes à degradação, e a sua permanência no meio ambiente é longa e persistente, apresentando o problema de acumulação nos organismos (Inazaki *et al.*, 2004). Incluem uma grande variedade de produtos orgânicos comerciais, tais como corantes, fármacos, pesticidas, herbicidas, entre outros (Brillas *et al.*, 2006). Muitos destes compostos chegam ao ambiente aquático em baixas concentrações, mas, ainda assim, representam um perigo para a saúde humana, pois mesmo em baixas concentrações produzem efeitos perigosos devido à sua toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade (Garcia-Segura *et al.*, 2018).

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes baseados na degradação biológica são os que envolvem custos menores e que permitem o tratamento de grandes quantidades de efluente. Porém, não são muito eficientes para a remoção completa de POPs, que apresentam baixa biodegradabilidade, pois são compostos quimicamente estáveis e resistentes ao ataque microbiológico, e podem originar produtos bióticos persistentes (Carvalho *et al.*, 2007; Martínez-Huitle e Brillas, 2009).

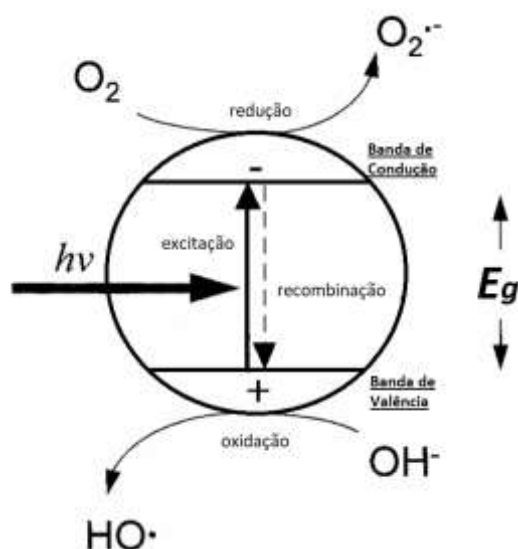
A eliminação de poluentes persistentes por métodos eletroquímicos tem sido alvo de inúmeros estudos (Jüttnner *et al.*, 2000; Carvalho *et al.*, 2007; Ciríaco *et al.*, 2009; Pacheco *et al.*, 2011; Garcia-Segura *et al.*, 2018), em particular, por oxidação anódica. Nesta, a corrente elétrica é usada como uma fonte de energia limpa para a degradação de poluentes orgânicos (Cui *et al.*, 2009). Trata-se de um processo que pode funcionar a baixas temperaturas e, na maioria dos casos, sem adição de qualquer reagente, apenas necessitando de um eletrólito suporte, geralmente já presente no efluente, e sem que ocorra a formação de lamas (Santos *et al.*, 2008; Anglada *et al.*, 2009; Martínez-Huitle e Brillas, 2009). Os poluentes orgânicos podem sofrer combustão completa, sendo convertidos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos, ou, podem ser convertidos em produtos mais ou menos biodegradáveis (Comninellis, 1994; Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

Os processos fotocatalíticos têm sido outro dos métodos alvo para a eliminação de poluentes persistentes. Em particular, a fotocatalise heterogénea, que resulta da combinação da fotoquímica com a catálise, e que envolve a presença de luz e de um catalisador sólido para provocar uma reação química, sendo um dos processos que pode ser utilizado para a degradação de compostos orgânicos (Stylidi *et al.*, 2003).

Uma vez que este trabalho incide sobre a utilização de perovesquites de (La,Ba)(Fe,Ti)O<sub>3</sub> como catalisadores, far-se-á, em seguida, uma descrição dos principais estudos existentes na literatura sobre catálise heterogénea, em suspensão e com o catalisador depositado sobre diferentes substratos. Serão, ainda, abordados alguns estudos existentes sobre fotocatalise de dois poluentes modelo utilizados neste estudo – o Acid Orange 7 e o Diclofenac.

### 2.2.1. Mecanismo da Fotocatálise

Fotocatalisadores são semi-condutores cujo valor de energia de *Band Gap* se encontra entre 1.4 e 3.8 eV (Grabowska, 2016). Nas últimas décadas, têm sido desenvolvidos vários fotocatalisadores para degradar poluentes, promovendo o uso de energia renovável, e protegendo o meio ambiente (Chang *et al.*, 2011). A Fig. 2.2. mostra a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, promovida por absorção de luz com energia igual ou superior ao intervalo de banda do semiconductor. A eficiência do processo fotocatalítico depende do número de eventos que ocorrem por fóton absorvido (Linsebigler *et al.*, 1995).



**Figura 2.2.**

Esquema fotocatalítico de um semiconductor (adaptado de Nogueira e Jardim., 1998).

Desde que uma placa de  $\text{TiO}_2$  foi utilizada pela primeira vez para a decomposição da água sob irradiação com luz UV, uma variedade de fotocatalisadores têm sido relatados como eficazes para a decomposição fotocatalítica da água (Shimizu *et al.*, 2004). A aplicação de fotocatalisadores semicondutores na degradação de poluentes tem, desde então, recebido também grande atenção (Linsebigler *et al.*, 1995; Fujishima *et al.*, 2000; Ho *et al.*, 2004; Dai *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2008; Echavia *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2020).

O  $\text{TiO}_2$ , um semiconductor que pode cristalizar na forma de anatase,  $E_g = 3,2$  eV e na de rutilo,  $E_g = 3,0$  eV, tem sido bastante utilizado como fotocatalisador (Chang *et al.*, 2011).  $\text{TiO}_2$  é um fotocatalisador benigno, amplamente disponível, barato, não tóxico e com estabilidade química relativamente alta (Stylidi *et al.*, 2003). Possui, contudo, uma desvantagem, como fotocatalisador, pois apenas pode ser ativado pela luz ultravioleta de comprimentos de onda menores que 385 nm devido à sua  $E_g$  (Stylidi *et al.*, 2004). A aplicação de  $\text{TiO}_2$  mostrou potencial de explorar com eficiência a energia solar para resolver a crise energética global e a

poluição ambiental, ainda que o  $\text{TiO}_2$  só possa absorver a luz ultravioleta (UV) e não pode ser excitado por irradiação da luz visível devido à sua  $E_g$ . Para tirar o máximo proveito da luz visível, a resposta do semicondutor à luz deve ser estendida da região UV para a região visível, o que pode ser feito através de dopagem (Li *et al.*, 2018).

### **2.2.2. Aplicações ambientais de perovskites em suspensão**

Os óxidos metálicos que exibem estrutura perovskítica são promissores em aplicações ambientais, nomeadamente em fotocatalise (Balej, 1985). A morfologia, o grau de cristalinidade, a  $E_g$  e o tamanho de partícula desempenham papéis importantes na atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores e são altamente dependentes do método de síntese (Abazari *et al.*, 2014). Contudo, o método de preparação pode ser ajustado de modo a que se obtenham materiais com a estrutura e as propriedades físico-químicas desejadas (Zhu e *et al.*, 2014).

A aplicação de perovskites à fotocatalise heterogénea aumentou desde que Parravano, em 1953, verificou que os óxidos  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  podiam ser úteis para a oxidação do CO (Zhu *et al.*, 2014; Grabowska *et al.*, 2015). Desde então, diferentes estudos têm mostrado que as perovskites possuem capacidade para atuar como catalisadores na oxidação de compostos orgânicos, como corantes, em solução aquosa (Kanhere e Chen, 2014; Chen *et al.*, 2018; Tasleem and Tahir, 2020). As principais estratégias ao desenhar uma perovskite para ser usada como catalisador são: seleção de elementos da posição B, principal determinante da atividade catalítica; efeitos sinérgicos de elementos constituintes; controle do estado de valência pela seleção dos elementos da posição A, incluindo substituição parcial; melhoria da área superficial; e adição de metais preciosos (Tanaka e Misono, 2001).

A maioria das perovskites de titânio têm um valor de  $E_g$  maior que 3,0 eV, evidenciando excelentes propriedades fotocatalíticas, embora apenas sob radiação UV (Kanhere e Chen, 2014). Contudo, existem alguns grupos de perovskite com titânio, tântalo, à base de vanádio, nióbio e ferro que mostram atividade à luz visível (Grabowska, 2016). Algumas perovskites de ferro e titânio têm mostrado resultados promissores como fotocatalisadores: O  $\text{BaTiO}_3$  mostrou desempenho fotocatalítico na decomposição da água a  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ ; O  $\text{LaFeO}_3$  mostrou ser um fotocatalisador de luz visível eficiente devido à sua  $E_g$  e às propriedades optoeletrónicas únicas (Grabowska *et al.*, 2015); O  $\text{FeTiO}_3$  possui  $E_g$  de 2,8 eV, absorvendo radiação na gama do visível e foi estudado para a degradação do 2-propenol sob luz visível (Kanhere e Chen, 2014).

### **2.2.3. Aplicações de perovskites depositadas sobre substrato**

As perovskites são sólidos finamente divididos na forma de pós. Para algumas aplicações é importante que esses pós estejam imobilizados num suporte físico. Nas subsecções seguintes descrevem-se os tipos de substrato usados para imobilizar os pós de perovskite, bem como algumas aplicações destes catalisadores imobilizados.

### 2.2.3.1. Tipos de substrato

Alguns estudos mostram a possibilidade de usar perovskites sob a forma de eletrodo físico, como ânodo (Pacheco *et al.*, 2006; Pacheco *et al.*, 2014). Neste estudo de 2014, foram preparados discos de perovskite, por recurso a uma prensa mecânica, que foram sinterizados e, posteriormente, selados com resina epoxy a tubos de vidro para formar eletrodos de  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  com  $x = 0, 0.1, 0.2$  e  $0.3$ . Noutro estudo, foram preparados eletrodos de  $\text{BaSn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$  imobilizados sobre um disco de Ti, por *Slurry-paint*, usando o óxido e *Triton X-100* (Ciríaco *et al.*, 1999). Outros exemplos na literatura referem a perovskite  $\text{LaFeO}_3$  imobilizada numa resina polimérica comercial, a Amberlite XAD-4 (Simsek *et al.*, 2020), ou imobilizada sobre esferas de carbono (Wang *et al.*, 2017). Outro estudo menciona que as perovskites podem ser usadas sobre um suporte usando o método de impregnação (Zhu *et al.*, 2014). Este último método tem sido utilizado, com sucesso, com catalisadores metálicos de Ni, Pt, Cs, Bi, Fe, Pb e Ce (Hwang *et al.*, 2000).

A imobilização de pós por impregnação em espuma de níquel pode também ser uma opção, já utilizada com a perovskite  $\text{Sr}_{1-x}(\text{La,Bi})_x\text{TiO}_3$  na fotodegradação do corante azo AO7 (Nunes *et al.*, 2017). A técnica de *screen-printing* foi outro processo utilizado com  $\text{LaFeO}_3$  depositado sobre eletrodos de óxido de estanho dopado com flúor,  $\text{F:SnO}_2$  (Celorrio *et al.*, 2014).

A utilização de pós de óxidos de perovskite como eletrocatalisadores em aplicações ambientais também já foi efetuada com recurso a um substrato condutor de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (Roy *et al.*, 2011). A imobilização de perovskites em substrato pode ser uma grande vantagem, como a observada na degradação do AO7, pois devido à imobilização dos pós foi possível efetuar estudos de eletrocatalise e fotoeletrocatalise, tendo-se verificado que a eficiência da fotoeletrocatalise é superior à dos processos eletroquímico, fotocatalítico ou catalítico (Hou *et al.*, 2009).

### 2.2.3.2. Nanotubos de $\text{TiO}_2$

O  $\text{TiO}_2$  existe naturalmente maioritariamente em 3 fases: anatase, rutilo e brookite (Roy *et al.*, 2011). Apresenta baixo custo, estabilidade química, não é tóxico, possui elevada atividade fotocatalítica, é “amigo” do ambiente e resistente à corrosão (Roy *et al.*, 2011; Nie *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2018). É um material semicondutor com excelentes propriedades para utilização em aplicações em tecnologias em desenvolvimento, como produção de hidrogénio, superfícies self-cleaning, células solares fotoeletroquímicas e fotocatalíticas, entre outras (Acevedo –Peña *et al.*, 2013). A energia de *Band Gap* do  $\text{TiO}_2$  possibilita o seu uso em células solares em reações fotocatalíticas (Roy *et al.*, 2011). *Nanorods* de  $\text{TiO}_2$  e nanofios de  $\text{TiO}_2$  correspondem a outras texturas ou tipos de óxido (Pichat *et al.*, 2014).

Os arranjos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{NTs}$ ) destacam-se devido à sua grande área de superfície, alta atividade fotocatalítica e reciclagem quando comparados com o  $\text{TiO}_2$

convencional na forma de pós (Zhang *et al.*, 2013). Os nanotubos de carbono foram os primeiros a serem preparados, mas os de titânio têm sido largamente estudados pelas excepcionais características já descritas para o TiO<sub>2</sub> (Roy *et al.*, 2011). Os nanotubos de TiO<sub>2</sub> conduzem elétrons fotogerados mais diretamente que as partículas e têm uma atividade fotocatalítica superior, incluindo uma maior sensibilidade à libertação de H<sub>2</sub>, uma maior eficiência de degradação e de conversão (Chang *et al.*, 2011).

Em 1999, os primeiros relatórios mostraram a viabilidade de criar matrizes altamente ordenadas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> por meio de uma simples anodização eletroquímica de uma placa de titânio (Roy *et al.*, 2011). A síntese de nanotubos de TiO<sub>2</sub> pode ainda ser conseguida por diferentes métodos: sol-gel, assistidos, hidrotérmico e solvotérmico (Roy *et al.*, 2011). Na Tabela 2.3 descrevem-se os diferentes métodos de obtenção de TiO<sub>2</sub>NTs encontrados na literatura, tendo por base a anodização de uma placa de Ti.

**Tabela 2.3.** Diferentes condições de anodização usadas para a obtenção de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

<b>Solução Eletrolítica</b>	<b>Potencial/V: tempo/h</b>	<b>Tratamento térmico Temp./°C: tempo/h</b>	<b>Referência</b>
CH <sub>3</sub> COOH: H <sub>2</sub> O 1:8 HF 1%	20 : 3/4	500 : 5	Cui <i>et al.</i> , 2009
NH <sub>4</sub> F 0.8% NaSO <sub>4</sub> 1.6% PEG400 10% H <sub>2</sub> O 87.6%	20 : 3	500 : 1.5	Li <i>et al.</i> , 2009
NaF 0.8% NaSO <sub>4</sub> 1.6% PEG400 10% H <sub>2</sub> O 87.6%	20 : 3	500 : 1.5	Zhao <i>et al.</i> , 2009
KF 0.075 M HF 0.075 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M H <sub>2</sub> O	20 : 1	500 : 3	Chen <i>et al.</i> , 2010
NH <sub>4</sub> F 0.8% NaSO <sub>4</sub> 1.6% PEG400 10% H <sub>2</sub> O	20 : 3	500 : 2	Xu <i>et al.</i> , 2011
NH <sub>4</sub> F 0.25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2% Etilenoglicol	60 : 4	450 : 3	Chang <i>et al.</i> , 2011
NH <sub>4</sub> F 0.3% H <sub>2</sub> O 2% Etilenoglicol	60 : 2	500 : 2	Nie <i>et al.</i> , 2013
KF 0.075 M HF 0.075 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M H <sub>2</sub> O	20 : 1	500 : 3	Han <i>et al.</i> , 2014

A anodização de uma placa de Ti leva à formação de uma camada espessa de óxido na superfície do metal (Rao *et al.*, 2016). Esta anodização, quando efetuada em condições experimentais adequadas, pode produzir matrizes de nanotubos de titânio de dimensões ajustáveis, úteis para diversas aplicações (Rao *et al.*, 2016).

A anodização eletroquímica faz os óxidos de nanotubos alinharem-se perpendicularmente com a superfície do substrato, com um comprimento de tubo bem definido. A vantagem deste processo é que tubos longos podem crescer em pouco tempo. Como desvantagens, apontam-se as seguintes: os tubos podem não ser bem definidos em termos de distribuição de tamanhos; as áreas de superfície podem não estar bem organizadas; e os nanotubos estão fortemente ligados ao substrato (Roy *et al.*, 2011). O comprimento dos nanotubos é determinado pelo tempo de anodização e pelo pH, enquanto que o diâmetro é controlado pela diferença de potencial aplicada (Roy *et al.*, 2011). Quando o processo de anodização ocorre com fluoretos forma-se  $[\text{TiF}_6]^{-2}$  que é solúvel em água. Quando a concentração em fluoretos é baixa (<0.05 wt%) é formada uma camada estável e compacta de óxido; se a concentração de fluoretos for alta (1 wt%) não é formado o óxido. Quando a concentração é intermédia, há competição entre a formação do óxido e a solvatação de  $\text{Ti}^{4+}$ , e dá-se a formação de nanotubo ou óxido poroso (Roy *et al.*, 2011). O principal papel dos fluoretos é manter uma camada fina de óxido na parte inferior por ataque químico da camada de óxido e solvatação das espécies  $\text{Ti}^{4+}$  que alcançam a interface óxido-eletrólito (Roy *et al.*, 2011).

O crescimento por anodização pode ser determinado por efeitos de difusão, o que torna a agitação e a viscosidade fatores importantes na formação dos  $\text{TiO}_2\text{NTs}$  (Roy *et al.*, 2011).

A *Eg* de  $\text{TiO}_2$  entre 3,0–3,2 eV indica que a sua absorção se dá apenas na luz UV, limitando severamente a aplicabilidade dos nanotubos em células solares e na degradação orgânica de poluentes. Além disso, também ocorre a recombinação dos transportadores de carga fotogerados durante o processo fotoeletroquímico e fotocatalítico (Nie *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013).

As aplicações de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  são várias: fotocatalise, fotoeletrolise da água, sensores de gás, purificação ambiental e células solares sensibilizadas por corantes (Roy *et al.*, 2011; Nie *et al.*, 2013) aparelhos eletrónicos, revestimentos biomédicos e libertação de drogas (Roy *et al.*, 2011). Em relação à remoção fotocatalítica de poluentes, vários estudos podem ser encontradas na literatura, alegando a provável superioridade dos nanotubos em relação às camadas de nanopartículas de dióxido de titânio (Pichat *et al.*, 2014). A taxa de degradação de AO7 em matrizes de nanotubos de titânio pode ser atribuída à sua maior área superficial e à estrutura nanotubular com face de cristal reativa preferida, o que aumentaria a sua capacidade de absorção para os substratos alvo e a taxa de transferência de carga entre a interface e a superfície nos sistemas redox do semicondutor de nanotubos de titânio (Hou *et al.*, 2009).

### **2.2.3.2.1. Dopagem de $\text{TiO}_2\text{NTs}$**

Os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  podem ser usados como substrato na eletrocatalise (Roy *et al.*, 2011). Devido à sua boa hidrofiliçidade, maior área superficial específica, alta orientação e uniformidade, os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  verticalmente alinhados que crescem *in situ* no substrato de Ti podem servir como excelentes veículos para o suporte de catalisadores (Chen *et al.*, 2010).

Devido à baixa condutividade e baixa capacidade eletrocatalítica dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , não são um material apropriado para serem usados como ânodos em aplicações eletroquímicas, mas podem servir como suporte de materiais de ânodo. Após a formação dos nanotubos na superfície do substrato de Ti, os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  podem ser preenchidos do interior para o topo com  $\text{SnO}_2$  dopado com Sb, de modo a formar um revestimento uniforme e a obter-se um ânodo de  $\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{SnO}_2$  (Zhao *et al.*, 2009). Noutro estudo, foram preparados nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com lantânio, altamente ordenados, por anodização eletroquímica de uma folha de Ti, seguida de um processo eletroquímico catódico, usando uma solução de nitrato de lantânio como fonte de La (Nie *et al.*, 2013).

### **2.2.3.2.2. Reação hidrotérmica com $\text{TiO}_2\text{NTs}$**

O método hidrotérmico para a síntese de nanoestruturas é de considerável interesse para aplicações práticas, pois é uma técnica ecológica de baixo custo, que pode ser usada em substratos flexíveis, bem como na fabricação de nanoestruturas independentes. A baixa temperatura do substrato permite a compatibilidade com substratos sensíveis à temperatura, como plásticos ou têxteis, enquanto a fabricação de *nanorods* alinhados nos substratos é possível com o pré-tratamento do substrato para controlar a nucleação.

Já foram efetuadas sínteses hidrotérmicas de vários materiais (Djurisic *et al.*, 2007). O método hidrotérmico é uma nova técnica de preparação para nanoestruturas do tipo perovskite (Liming *et al.*, 2014). Na síntese hidrotérmica, as reações químicas são conduzidas em solução aquosa sob condições de alta pressão, e tem sido utilizada para o crescimento de filmes finos, cristais únicos e nanoestruturas (Djurisic *et al.*, 2007). É um método seguro e amigável ao ambiente, usa uma solução aquosa e não solventes orgânicos e é realizado a temperaturas baixas (Djurisic *et al.*, 2007). O método também possui a virtude de permitir a síntese de nanoestruturas com morfologia controlada, distribuição estreita de tamanhos, boa dispersão e alta homogeneidade, ajustando as condições experimentais, como pH, tempo, temperatura de crescimento, adição de surfactantes ou outros produtos químicos, precursores usados, etc., bem como o tipo de substrato e o pré-tratamento (Djurisic *et al.*, 2007; Remya *et al.*, 2020).

Este método já foi utilizado para a preparação de algumas perovskites:

- $\text{BaTiO}_3$  e, dependendo das temperaturas hidrotérmicas e dos tempos de reação, foi observada a formação de fases secundárias de titanato de bário, como  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , e alterações morfológicas dos produtos hidrotérmicos (Özen *et al.*, 2016; Liming *et al.*, 2013).
- Nanopartículas cúbicas de  $\text{Cr-SrTiO}_3$  (Cai *et al.*, 2015)
- Nanoestruturas  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  com diferentes morfologias (Zhu *et al.*, 2000)
- $\text{BiFeO}_3$  em flocos, cubos, varas e flores (Remya *et al.*, 2020)

- SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (Zhang *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2010)
- LaFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (Kumar *et al.*, 2017).
- TiO<sub>2</sub> dopado com Ce, em que a dopagem poderia resultar num aumento da atividade fotocatalítica quando a fase é rutilo e numa diminuição quando a fase é anatase (Djurisic *et al.*, 2007).

#### **2.2.4. Degradação de poluentes orgânicos por catálise**

A poluição da água ocorre de diferentes formas e através de diferentes poluentes (Carere *et al.*, 2013). O *The World Bank* estima que 17 a 20% da poluição industrial de água é proveniente das secções de tinturaria e ultimateção da indústria têxtil, pois alguns químicos tóxicos provenientes do tingimento têxtil não podem ser removidos pelos métodos geralmente usados (Kant, 2012). Também os produtos farmacêuticos podem ter um grande impacto nos ecossistemas aquáticos, porque são de uso universal, e devido às suas propriedades físico-químicas (Carere *et al.*, 2013). O destino final dos fármacos, e os seus efeitos no ambiente, tem vindo a preocupar a comunidade científica devido à possibilidade de provocar um impacto negativo nos diferentes ecossistemas, e também devido ao risco de saúde pública no mundo (Santos *et al.*, 2010).

##### **2.2.4.1. Corantes Azo- Acid Orange 7**

Os corantes são amplamente utilizados numa variedade de indústrias, de têxteis a cosméticos (Zhang *et al.*, 2009). A indústria têxtil é responsável pelo consumo de grandes quantidades de água e químicos em processos têxteis (Banat *et al.*, 1996) e, especificamente os sectores de tingimento e ultimateção têm criado um grande problema de poluição (Kant, 2012).

Aproximadamente dois terços do mercado de corantes são direcionados ao setor têxtil, e estima-se que cerca de 12% dos corantes usados sejam perdidos em águas residuais (Pinheiro *et al.*, 2004). A indústria têxtil é confrontada com sérios problemas ambientais associados à sua imensa descarga de efluentes, carga substancial de poluição, salinidade extremamente alta e efluentes alcalinos e fortemente coloridos (Anglada *et al.*, 2008). As águas residuais da indústria têxtil são caracterizadas principalmente pela cor intensa resultante de quantidades consideráveis de corantes que ameaçam o meio ambiente e a saúde humana (Zhang *et al.*, 2006).

A remoção de corantes da água é uma questão atual de discussão e regulamentação em todo o mundo, pois processos tradicionais de tratamento físico e químico, como adsorção, floculação, coagulação e lamas ativadas, apresentam baixa eficiência de mineralização para essa classe de xenobióticos (Zhang *et al.*, 2009). Neste contexto, a fotocatalise tem recebido particular atenção como processo potencialmente eficaz para a degradação destes poluentes orgânicos (Hou *et al.*, 2009).

Vários trabalhos de pesquisa foram realizados para estudar a eliminação dos poluentes ou a sua conversão em produtos químicos inofensivos e assim reduzir os danos causados pela descarga de corantes orgânicos pela indústria têxtil (Ahmed *et al.*, 2011; Kalra *et al.*, 2011; Brillas *et al.*, 2015). Os corantes sintéticos permitem que a indústria disponha de uma grande gama de tons claros e brilhantes, obtidos à custa de uma enorme variedade de produtos e intermediários, lidando com a mais ampla gama de produtos químicos (Kant, 2012; Pinheiro *et al.*, 2004). Mas, a utilização de corantes sintéticos apresenta efeitos adversos perante todas as formas de vida, envolvendo compostos como enxofre, naftol, nitratos, ácido acético, enzimas, compostos de crómio e metais pesados, como cobre, arsénio, chumbo, cádmio, mercúrio, níquel e cobalto e ainda alguns auxiliares químicos, que no seu conjunto tornam o efluente altamente tóxico (Kant, 2012). O aumento do cancro na bexiga em tintureiros é geralmente atribuído à exposição aos corantes têxteis (Mastrangelo *et al.*, 2002).

Os corantes azo representam a maior classe de corantes (Zhang *et al.*, 2009; Clarke *et al.*, 2010). São caracterizados por uma ligação  $-N = N-$  (Zhong *et al.*, 2011\_b; Chen *et al.*, 2018) e representam mais de 50% de todos os corantes comerciais, sendo a maioria não biodegradável e tóxica. A presença dos corantes azo em rios e lagos pode afetar a transparência da água, mesmo em concentrações tão baixas como 1 ppm, limitando a penetração da luz solar, prejudicando a fotossíntese aquática (Chen *et al.*, 2018). Estima-se que cerca de 15% da produção mundial total de corantes seja perdida durante a síntese e o processamento (Zhong *et al.*, 2011\_b).

A libertação de corantes azo no ambiente é indesejável, não apenas por razões estéticas óbvias, mas também devido às propriedades tóxicas e mutagénicas de muitos corantes (Clarke *et al.*, 2010).

A degradação biológica de corantes azo é, na maior parte dos casos, ineficaz, devido à sua resistência à degradação aeróbia e, além disso, os corantes azo que sofrem quebra por tratamento biológico anaeróbio, originam nesses processos aminas aromáticas cancerígenas, e os métodos físicos como adsorção com carvão ativado, floculação e osmose inversa não são destrutivos (Stylidi *et al.*, 2003). Embora a biodegradação de poluentes orgânicos seja o processo mais económico, a resposta não é uniforme, dependendo da solubilidade e das características de eliminação biológica, e o resultado pode ser uma cor indesejada no efluente final, tornando inevitável o tratamento terciário (Fernandes *et al.*, 2004).

Os processos de adsorção e coagulação química são duas técnicas comuns para a eliminação de corantes em solução. Contudo, transferem corantes da fase líquida para a sólida, a lama formada, causando poluição secundária e exigindo tratamento adicional (Daneshvar *et al.*, 2007).

Processos avançados de oxidação, como ozonização, reagente de Fenton, oxidação eletroquímica e fotocatalise, usando radiação UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, demonstram a capacidade de remover a cor de soluções de corantes (Yuan *et al.*, 2011; Anglada *et al.*, 2008). As principais desvantagens dos processos avançados de oxidação são os custos de capital e os operacionais (Clarke *et al.*, 2010).

Há inúmeros trabalhos sobre o tratamento de águas residuais de corantes azo por Fenton, um processo catalítico homogêneo de oxidação avançada usando uma mistura de peróxido de hidrogénio e iões ferrosos (Zhang *et al.*, 2009).

A Tabela 2.4. mostra perovesquites que já foram testadas para a fotodegradação de alguns corantes da indústria têxtil. As concentrações de perovesquite em suspensão são variáveis:

- BaTiO<sub>3</sub> tetragonal mostrou um aumento da atividade fotocatalítica até 70 mg/250 mL, tendo diminuído quando se aumentou para 90 mg/250 mL. O aumento foi atribuído ao aumento da disponibilidade do sítio ativo, pois mais moléculas de corante podem ser adsorvidas na superfície do fotocatalisador, enquanto que a diminuição da atividade após aumento da quantidade de fotocatalisador foi atribuída à consequente diminuição da intensidade de penetração da radiação luminosa (Kappadan *et al.*, 2016).
- (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> foi testada para concentrações entre 0.3 a 1 g L<sup>-1</sup>, tendo-se verificado inicialmente um aumento da atividade fotocatalítica, tal como no caso anterior, seguida de uma diminuição. Esta variação da atividade fotocatalítica é explicada pela penetração da luz, que pode ser dificultada ou mesmo refletida (dispersa), afetando a área fotossensível, e também pela redução de fótons pode levar a uma diminuição na taxa de degradação (Bresolin *et al.*, 2019).

A temperatura é um fator determinante nos ensaios fotocatalíticos, tal como demonstra um estudo da degradação de uma solução de Orange II. Aumentando a temperatura, o grau de remoção melhora significativamente, as curvas ajustam-se a uma cinética de primeira ordem e, aumentam proporcionalmente à temperatura (Tummino *et al.*, 2017).

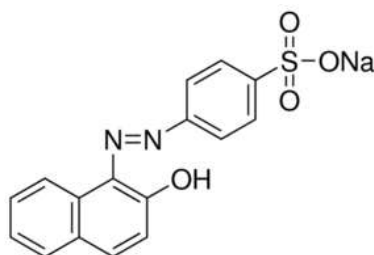
A concentração de poluente também tem sido investigada (Tummino *et al.*, 2017; Rodrigues *et al.*, 2020). Uma diminuição da taxa de degradação do poluente à medida que a sua concentração aumenta pode ocorrer, pois um número maior de moléculas é adsorvido na superfície do catalisador, mas os radicais formados podem não ser suficientes para a degradação do poluente (Tummino *et al.*, 2017).

Alguns corantes azo são bem conhecidos por serem recalcitrantes do ponto de vista biológico e pela sua toxicidade aguda, uma vez que são continuamente introduzidos no ambiente aquático através de várias entradas antropogénicas (Ahmed *et al.*, 2011). Dentro dos corantes azo, o AO7, é um bom reagente modelo, devido ao seu baixo preço e ao seu amplo uso nas indústrias têxtil e de papel (Zhong *et al.*, 2011\_b).

**Tabela 2.4.** Perovskites testadas para a fotodegradação de alguns corantes da indústria têxtil.

Perovskite/ concentração em suspensão	Corante	Luz	Referência
AlFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 0.5 g L <sup>-1</sup>	Methyl orange	UV e luz solar	Yuan <i>et al.</i> , 2006
β-AgVO <sub>3</sub> 0.2 g L <sup>-1</sup>	Rhodamine B	Luz solar e simulada	Xu <i>et al.</i> , 2012
Ca-doped BiFeO <sub>3</sub>	Congo Red	Visível	Feng <i>et al.</i> , 2013
LaFeO <sub>3</sub> 2 g L <sup>-1</sup>	Methylene blue	Visível	Tang <i>et al.</i> , 2013
LaFeO <sub>3</sub> e LaFe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> 7 g L <sup>-1</sup>	Methyl orange	Luz solar	Wei <i>et al.</i> , 2013
LaFeO <sub>3</sub> 1 g L <sup>-1</sup>	Rhodamine B	Visível	Thirumalairajan <i>et al.</i> , 2013
CdTiO <sub>3</sub> 1 g L <sup>-1</sup>	Rhodamine 6G	UV	Hassan <i>et al.</i> , 2014
LaFeO <sub>3</sub> 0.18 g L <sup>-1</sup>	TBO	Visível	Abazari <i>et al.</i> , 2014
Ca <sub>1-x</sub> Ln <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (Ln = Sm, Ho; 0.1 <x < 0.4) 19.5 cm <sup>2</sup> = área do filme	Rhodamine 6G	Visível	Barrocas <i>et al.</i> , 2016
BaTiO <sub>3</sub> 0.2 a 0.36 g L <sup>-1</sup>	Methylene blue	UV	Kappadan <i>et al.</i> , 2016
LaFeO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	Methyl orange	Visível	Kumar <i>et al.</i> , 2017
Sr <sub>0.85</sub> Ce <sub>0.15</sub> FeO <sub>3-δ</sub> 0.75 g L <sup>-1</sup>	Orange II; Rhodamine B	Luz solar simulada	Tummino <i>et al.</i> , 2017
Ca <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> CuO <sub>3-δ</sub> 1 g L <sup>-1</sup>	Orange II	Ausência de luz_ escuro	Chen <i>et al.</i> , 2018
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> 0.3 a 1 g L <sup>-1</sup>	Fluorone, Rhodamine B, Thiazine, Methylene blue, Reactive blue 4	Visível	Bresolin <i>et al.</i> , 2019
CeSrCoO 1 g L <sup>-1</sup>	Orange II	Ausência de luz_ escuro	Chen <i>et al.</i> , 2020

O *Acid Orange 7*, AO7, também conhecido como *Acid Orange A* e *Orange II*, é o nome dado ao sal de sódio do ácido (4-(2-hidroxi-1-naftilazo) benzenossulfônico, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>S, cuja estrutura está representada na Fig. 2.3. É um corante azo não biodegradável, bastante utilizado pela indústria têxtil (Daneshvar *et al.*, 2007), e os produtos da sua degradação e os intermediários resultantes são conhecidos (Yuan *et al.*, 2011). Por isso, é um corante bastante utilizado em estudos de laboratório.



**Figura 2.3.**  
Estrutura química do corante AO7.

O AO7 pode ser parcialmente biodegradado por tratamento anaeróbico, dando origem a subprodutos perigosos, o ácido sulfanílico e 1-amino-2-naftol, este último especialmente instável devido à amina aromática (Carvalho *et al.*, 2007).

Formas tautoméricas de AO7 em solução têm origem em interações tautoméricas de ligação intermolecular de hidrogénio entre o oxigénio da ligação azo correspondente, formando a forma hidrazona (Stylidi *et al.*, 2004). A banda a 485 nm corresponde à forma hidrazona, enquanto o ombro a 430 nm está ligado à forma azo do corante, sendo a forma hidrazona favorecida em solução aquosa e a forma azo em solventes orgânicos polares (Stylidi *et al.*, 2003). Os picos de absorvância a 230 e 310 nm são devidos aos anéis benzeno e naftaleno de AO7, respetivamente (Stylidi *et al.*, 2003).

A degradação fotolítica ou fotocatalítica de soluções aquosas de Acid Orange 7 tem sido alvo de vários estudos, nomeadamente:

- Em suspensões de TiO<sub>2</sub> com o uso de uma fonte de simulação de luz solar; verificou-se que o corante adsorve no TiO<sub>2</sub> e passa por uma série de etapas de oxidação, que proporcionam a descoloração e a formação de vários intermediários, nomeadamente ácidos aromáticos e alifáticos (Stylidi *et al.*, 2003).
- Com TiO<sub>2</sub> sob irradiação por luz visível, que provocou a fragmentação oxidativa da molécula de corante e obtenção de compostos incolores de peso molecular progressivamente menor e, eventualmente, a CO<sub>2</sub> e inorgânicos (Stylidi *et al.*, 2004).
- Na presença de ZnO sob irradiação UV, tendo-se obtido a remoção completa da cor, após a seleção dos parâmetros operacionais desejados, em 60 min (Daneshvar *et al.*, 2007).
- Por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tendo-se avaliado a eficiência de descoloração na presença de diferentes concentrações de quatro compostos auxiliares normalmente empregues no tingimento ácido (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>COOH) (Anglada *et al.*, 2008).
- Através do processo convencional de Fenton, baseado no uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com iões de Fe (II), mas combinado com ultrassom ou UV, ambos eficientes para a degradação da AO7; a eficiência da descoloração aumentou com o aumento da concentração de peróxido de hidrogénio, potência ultrassónica, carga de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SBA-15, mas diminuiu com o aumento do pH inicial e da concentração inicial de corante (Zhong *et al.*, 2011).
- Degradação por via fotoquímica ambiental com partículas de TiO<sub>2</sub> e utilizando luz visível; foram identificados os intermediários 1,2-naftoquinona e ácido ftálico (Vinodgopal *et al.*, 1996).

A degradação do corante AO7 foi também efetuada por processos que não envolveram a utilização de radiação luminosa::

- Degradação oxidativa com persulfato na presença de carvão ativado granular suspenso (Yang *et al.*, 2011).

- Combinação de ultrassom e processo avançado de Fenton (que utiliza ferro no estado de oxidação zero e peróxido de hidrogénio), tendo-se observado que a taxa de descoloração aumentou com o aumento da concentração de peróxido de hidrogénio e da potência do ultrassom, mas diminuiu com o aumento do valor inicial do pH, sendo necessário aumentar a dosagem de peróxido de hidrogénio e a duração da reação para obter maior remoção de CQO do que a relativa à quebra do grupo cromóforo (Zhang *et al.*, 2009).
- Degradação por um processo de oxidação avançada que envolve a utilização do sistema cobalto/peroximonossulfato (Co/PMS), tendo-se observado que os níveis apreciáveis de cloreto nas águas residuais das indústrias têxteis podem reduzir o nível de mineralização do corante e até levar à formação de organoclorados mais tóxico (Yuan *et al.*, 2011).

#### **2.2.4.2. Compostos Farmacêuticos - Diclofenac**

A poluição da água é uma consequência das atividades humanas. Entre as possíveis fontes de contaminação da água está o aumento da produção e consumo de produtos farmacêuticos em todo o mundo (Carere *et al.*, 2013). Esses compostos são continuamente introduzidos no ambiente aquático devido ao seu uso hospitalar, doméstico e veterinário, e a sua atividade biológica potencial, associada à baixa remoção durante os processos convencionais de tratamento de águas residuais, pode levar a efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos e a riscos para a saúde pública (Carere *et al.*, 2013; Santos *et al.*, 2010).

Produtos farmacêuticos como paracetamol, cafeína e diclofenac já são encontrados em reservatórios de água potável (Rabiet *et al.*, 2006). Os compostos farmacêuticos entram no ambiente aquático majoritariamente através da excreção pela urina ou fezes humanas (Fortunato, 2014). As misturas de produtos farmacêuticos produzem diferentes efeitos comparados com os efeitos dos compostos isolados, o que se traduz num problema ecotoxicológico. Por exemplo, a mistura de diclofenac com ibuprofeno tem uma toxicidade mais forte (Santos *et al.*, 2010). Nos últimos 20 anos, o interesse pelo diclofenac no ambiente aquático e pelos efeitos da sua contaminação tem aumentado (Bonnefille *et al.*, 2018). O diclofenac é uma preocupação ambiental (Schmidt *et al.*, 2011), não só pela sua ocorrência e destino, mas também devido aos metabolitos obtidos na sua degradação (Rigobello *et al.*, 2013).

Diclofenac (ácido 2-[2,6-dichlorophenil]amino]-benzenoacético), Fig. 2.4., é um anti-inflamatório não esteróide ( Buser *et al.*, 1998; Rabiet *et al.*, 2006; Johnson *et al.*, 2013; Vieno e Sillanpää, 2014; Acuña *et al.*, 2015; Carere *et al.*, 2015,) proposto para a saúde humana desde 1970 (Acuña *et al.*, 2015), sendo muitas vezes usado para tratar dor reumática (Buser *et al.*, 1998; Johnson *et al.*, 2013), como analgésico (Buser *et al.*, 1998; Rabiet *et al.*, 2006), antiflogístico (Carere *et al.*, 2015), antiartrítico (Buser *et al.*, 1998), com atividade antipirética (Rabiet *et al.*, 2006). Em alguns países, tem sido usado na medicina veterinária (Acuña *et al.*, 2015; Carere *et al.*, 2015; Bonnefille *et al.*, 2018).



**Figura 2.4.**  
Estrutura química do Diclofenac.

O diclofenac é maioritariamente usado como sal sódico (Diclofenac-Na) na forma de supositórios, cápsulas, soluções intravenosas, ou com aplicação dérmica, como gel ou pomada (Buser *et al.*, 1998; Vieno e Sillanpää, 2014). Após o uso oral o diclofenac é rapidamente metabolizado, ao contrário da aplicação na pele, em que a assimilação é menor (Buser *et al.*, 1998). Cerca de 60% da dose de diclofenac administrada é excretada na urina como metabolitos (Fortunato, 2014). O diclofenac é um dos fármacos mais frequentemente detetados no esgoto e nas águas superficiais devido à sua rápida excreção na urina e baixa biodegradação (Ziylan *et al.*, 2014). O diclofenac está presente em águas superficiais em toda a Europa e é evidente a necessidade decisiva de tecnologias mais aprimoradas que possam reduzir a sua presença no meio ambiente (Pérez-Estrada *et al.*, 2005).

O *European Community document* (COM (2011)876) recomenda uma média anual padrão de diclofenac de 100 ng/L (Johnson *et al.*, 2013). *The First Watch List of the EU Water Framework Directive* tinha incluído o diclofenac de modo a obter mais informação sobre a sua ocorrência e efeitos no ambiente e monitorar águas de superfície (Bonnefille *et al.*, 2018). Em junho de 2018 uma nova versão da “Watch list” foi publicada e o diclofenac juntamente com outros quatro compostos foram removidos da *2018 Watch list* (Gusmaroli *et al.*, 2020). Essas cinco substâncias foram removidas devido há elevada qualidade dos dados monitorizados, e há inexistência de necessidade de coletar dados adicionais (Loos *et al.*, 2018).

Existem estudos de ocorrência de diclofenac em águas residuais, de superfície e água de consumo humano em vários países como Alemanha, Coreia, Espanha (1.49 µg/L), Portugal (0.0067 µg/L) e Reino Unido (Fortunato, 2014). Na França, o diclofenac foi encontrado em água de consumo em concentrações <10 ng/L (Rabiet *et al.*, 2006; Vulliet *et al.*, 2011). Em Cologne, Alemanha, o Diclofenac foi detectado em 10 de 27 amostras em concentrações até 15 µg/l (Jux *et al.*, 2002). Concentrações de diclofenac maiores que 50 ng/L têm sido reveladas em diferentes áreas marinhas (Bonnefille *et al.*, 2018). Sabe-se que o diclofenac afeta prejudicialmente várias espécies ambientais em concentrações de ≤1 µg / l (Vieno & Sillanpää, 2014) e tem efeitos sobre as espécies residentes (Bonnefille *et al.*, 2018).

A aplicação de vários AOPs, como plasma não térmico, ozonização, sonicação, fotoeletrocatalise, irradiação e fotocatalise para remover o diclofenac tem sido amplamente estudada (Han *et al.*, 2020).

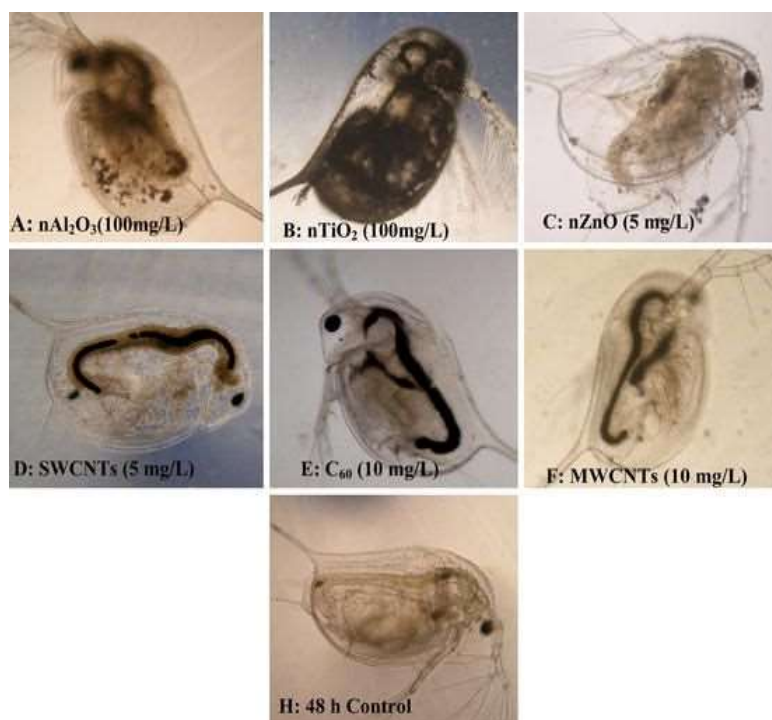
Alguns estudos mostram que o diclofenac tem sido removido de várias formas:

- Biodegradação, com uma remoção máxima de 45,7%, obtida em condições anaeróbias a 25 ° C, com uma concentração de sólidos suspensos no licor de 5 g/L, pH 6,5 (Gusmaroli *et al.*, 2020);
- Sorção para valores mais baixos de pH (Gusmaroli *et al.*, 2020);
- Reação foto-Fenton Solar, com oxidação rápida e completa do diclofenac após 60 minutos e mineralização total após 100 minutos de exposição à luz solar (Pêrez-Estrada *et al.*, 2005);
- Bioaugmentação (Vieno e Sillanpää, 2014);
- Ultrassom isolado, minimizando a potência tóxica do composto, com degradação parcial > 50% após 120 minutos de tratamento (Toufexi *et al.*, 2016);
- Pré-oxidação com cloro seguida de coagulação, floculação, sedimentação e filtração de areia, com remoção de aproximadamente 15% ou com oxidante de dióxido de cloro, em que a remoção foi de aproximadamente 25% (Rigobello *et al.*, 2013);
- Eletro-oxidação usando o eletrodo BDD, que é eficaz na indução da degradação do diclofenac, mas com produtos de transformação mais tóxicos que o inicial (Zhao *et al.*, 2009);
- Eletro-oxidação com um eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> na presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas num reator eletroquímico tridimensional, com remoção máxima de 99,61% (Pourzamani *et al.*, 2018);
- LaFeO<sub>3</sub> como ativador peroximonossulfato, uma técnica eficaz e ecológica para remoção e eliminação de toxicidade (Rao *et al.*, 2019);
- Processo Eletro-Fenton usando nanotubos de carbono magnéticos de parede única como catalisador, com uma eficiência de remoção de 97,8% a um pH inicial de 5 (Sadeghi *et al.*, 2019);
- Ultrassom de alta frequência, com conversão completa do composto (Ziylan *et al.*, 2014);
- Oxidação Fenton catalisada por pirite, com uma degradação completa em 120 s, enquanto apenas 65% do diclofenac foi removido pelo sistema clássico de Fenton em 180 s (Bae *et al.*, 2013).

### 2.2.5. Toxicidade de nanopartículas, AO7 e Diclofenac

O organismo *Daphnia Magna* tem sido usado em vários estudos de toxicidade aguda de nanopartículas em suspensão (Heinlaan *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2012; Jo *et al.*, 2012; Fan *et al.*, 2012).

Alguns estudos sugerem que os nanomateriais devido ao seu pequeno tamanho podem ter uma elevada permeabilidade pela pele, membranas mucosas e membranas de células que podem maximizar o seu efeito tóxico. O ouro, por exemplo, conhecido por ser um metal inerte, torna-se reativo na forma nanopartícula (Paschoalino *et al.*, 2010). Contudo, os perfis de ecotoxicidade não podem ser generalizados, as nanopartículas podem estar na natureza imobilizadas ou livres, sendo estas últimas as mais preocupantes (Poloni e Brayner, 2015). Zhu *et al.* (2009) mostrou *D. magna* mortas devido à exposição a nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , entre outros (Fig. 2.5), após 48 h de exposição aos diferentes materiais, que exibiram diferentes toxicidades para *D. Magna*.



**Figura 2.5.**

*Daphnia Magna* e os efeitos das nanopartículas (Zhu *et al.*, 2009).

Os testes de toxicidade podem ser classificados em agudos (resposta em curto espaço de tempo) ou crônicos (medem os efeitos sob condições de prolongada exposição), dependendo da duração e das respostas finais.

A toxicidade e natureza potencialmente cancerígena dos corantes e os seus precursores no processo de produção representam um perigo crescente na vida aquática. A crescente preocupação pública com esses poluentes ambientais e as rigorosas normas ambientais

internacionais (ISO 14001, outubro de 1996) levaram à necessidade de desenvolver novos métodos de tratamento para converter estes contaminantes orgânicos em compostos não tóxicos (Stylidi *et al.*, 2003). A Tabela 2.5. indica os valores de EC50 para alguns possíveis metabolitos da degradação de AO7.

**Tabela 2.5.** Toxicidade de metabolitos da degradação de AO7 em estudos com *Daphnia Magna* (Sigma-Aldrich fichas de segurança).

Metabolito de AO7	Fórmula Química	EC50
cumarina	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	13.5mg/L-48h
Ácido sulfanílico	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> S	23mg/L-48h
Anidrido ftálico	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	>640 mg/L – 48h
Ácido benzóico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	860 mg/L – 48h
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	56 mg/L – 48h
Benzoquin-1,4-ona	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.13 mg/L – 48h
Ácido succínico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	> 100 mg/L – 48h
Ácido fumárico	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	212 mg/L – 48h
Ácido maleico	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	42.81 mg/L – 48h
Ácido maléico	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	275 mg/L – 48h
Ácido 2-butenóico	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	61.7 mg/L – 48h
Ácido enântico	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	72 mg/L – 48h
Ácido salicílico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	105 mg/L – 24h

O diclofenac é classificado como “composto potencialmente perigoso” com efeitos adversos relevantes (classe IIA) e diretamente biodisponível e bioacumulável para a ecologia aquática (Toufexi *et al.*, 2016). Embora apenas alguns estudos tenham estudado a bioacumulação de diclofenac em organismos marinhos selvagens, mostraram a presença desse composto nos tecidos desses organismos (Bonnefille *et al.*, 2018). O diclofenac é capaz de induzir efeitos citotóxicos, oxidativos e genotóxicos nos hemócitos do mexilhão *M. galloprovincialis* (Toufexi *et al.*, 2016), e a exposição de peixes e moluscos compromete a saúde dos animais, pois provoca efeitos adversos em vários órgãos (Bado-Nilles *et al.*, 2014). O diclofenac também foi responsável por reduzir os níveis de testosterona em *H. Malabaricus*, e causou stress oxidativo (Guiloski *et al.*, 2015); a capacidade osmorregulatória de *C. Maenas* é prejudicada (Eades e Waring, 2010); a sua exposição produz danos funcionais nas células hepáticas e renais de peixes (1 µg L<sup>-1</sup>) e lesões nas brânquias (5 µg L<sup>-1</sup>) (Ziylan *et al.*, 2014).

Naidoo *et al.*, (2009) demonstraram que o abutre do Cabo Griffon é tão sensível ao diclofenac quanto as espécies de abutres *Gyps* que foram devastadas no subcontinente indiano. A exposição do abutre ao diclofenac resultou em insuficiência renal, e em morte (Oaks *et al.*, 2004).

A toxicidade de diclofenac foi reportada por Schmidt *et al.*, 2011: *T. battagliai* (LC50 = 15.8 mg/L), *D. magna* (LC50 = 80.1 mg/L) (EC50 = 27.8 mg/L) e *V. fischeri* (EC50 = 11.45 mg/L).

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Este capítulo inicia-se com a descrição dos métodos de síntese utilizados na preparação das perovskites da família (La,Ba)/Fe,TiO<sub>3</sub> e as técnicas usadas na sua caracterização. As especificações dos reagentes utilizados ao longo de todo o trabalho vão sendo referidos à medida que surgem em cada uma das secções deste capítulo.

Muitas das perovskites preparadas foram utilizadas em aplicações ambientais, tanto em suspensão, em ensaios de fotocatalise, como depositadas sobre um substrato de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, em ensaios de fotoeletrocatalise. Assim, são também descritos neste capítulo os diferentes tipos de ensaio realizados, a preparação do substrato de nanotubos de TiO<sub>2</sub> e dos eléctrodos de perovskite, bem como as condições experimentais utilizadas para os ensaios de degradação de compostos orgânicos modelo e as técnicas de monitorização da degradação desses poluentes.

### 3.1. Síntese das perovskites

A preparação de pós perovskíticos foi realizada por dois métodos distintos: Método cerâmico (MC) e reação de polimerização de complexos (PC). A descrição detalhada destas sínteses é efetuada nas secções seguintes.

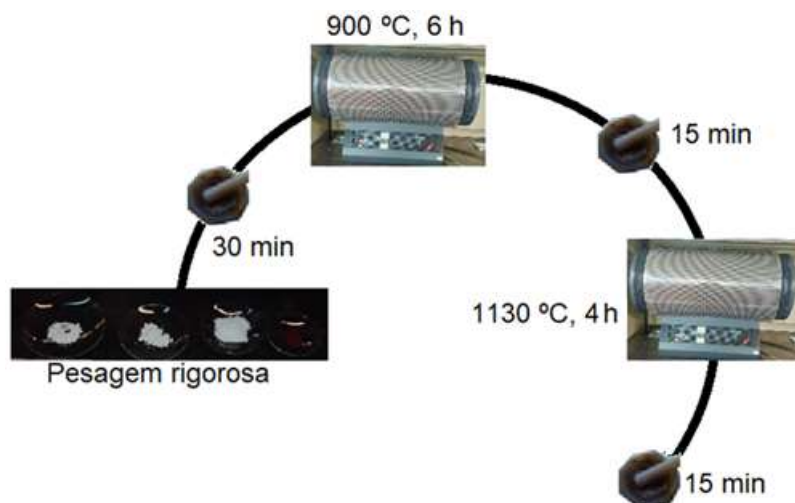
#### 3.1.1. Método Cerâmico

O método cerâmico usado neste trabalho para preparar as perovskites foi adaptado de Shao *et al.* (2008) e encontra-se esquematizado na Fig. 3.1.

Antes de se iniciar a preparação das perovskites foi necessário eliminar a humidade dos reagentes através de um aquecimento numa estufa (Memmert), a 110 °C, durante 72 h. Após esta operação, os reagentes foram arrefecidos num esxicador e, posteriormente, pesados rigorosamente, nas proporções estequiométricas calculadas com base nas reações químicas descritas nas equações 3.1 a 3.45 e que correspondem à preparação das diferentes perovskites sintetizadas neste trabalho. Os reagentes comerciais utilizados foram: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Acros Organics, +99.9%); BaCO<sub>3</sub> (Fluka, +99.0%); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merk, +99.0%); TiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, +99.8%).

Após a pesagem, os reagentes foram misturados num almofariz de ágata, onde foi feita uma moagem manual durante 30 min. A mistura homogénea foi, então, transferida para uma barquinha de alumina, procedendo-se a um primeiro aquecimento num forno tubular durante 6 h, a 900 °C, à taxa de aquecimento de ± 5 °C/min. Findo o aquecimento, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente, e procedeu-se a outra moagem, por mais 15 min. De seguida, efetuou-

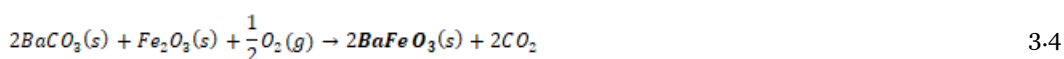
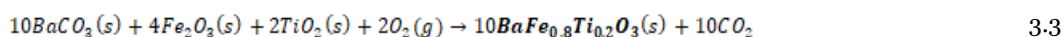
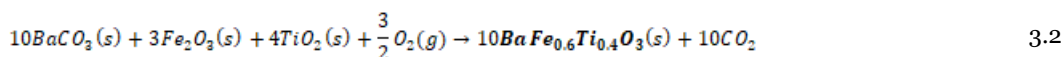
se nova calcinação, a 1130 °C, durante 4 h, usando igual taxa de aquecimento. Mais uma vez deixou-se arrefecer para proceder a mais uma moagem, durante 15 min.



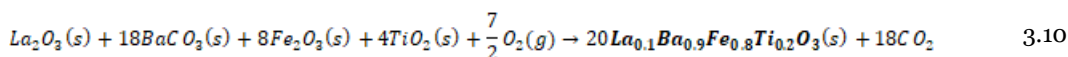
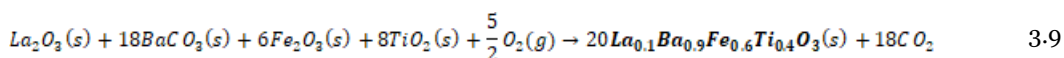
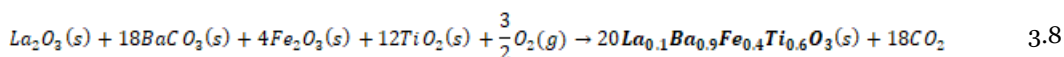
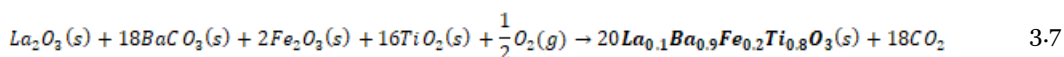
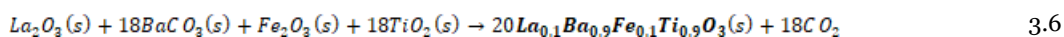
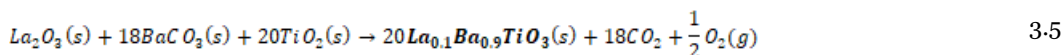
**Figura 3.1.**

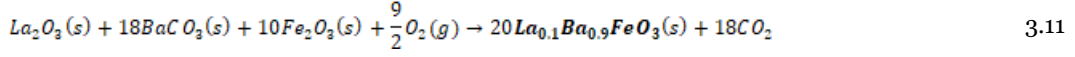
Esquema do procedimento experimental para a preparação de perovskites pelo método cerâmico.

### **BaFe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>**

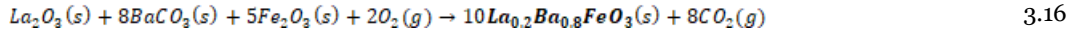
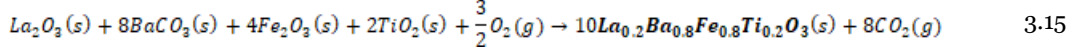
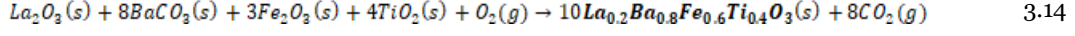
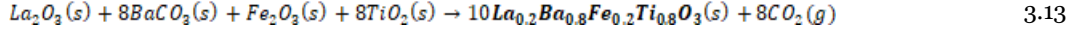
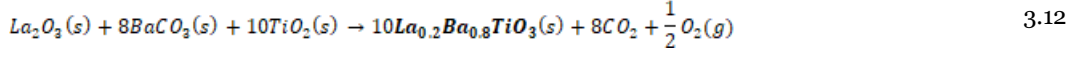


### **La<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>**

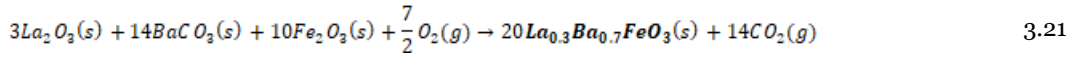
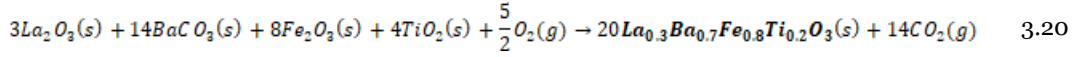
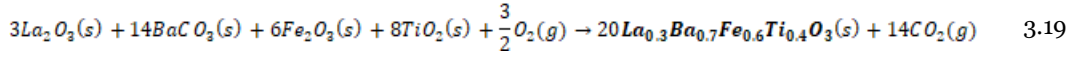
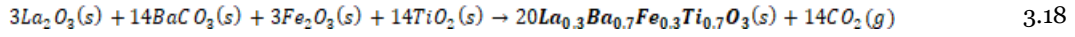
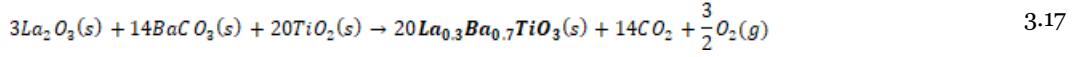




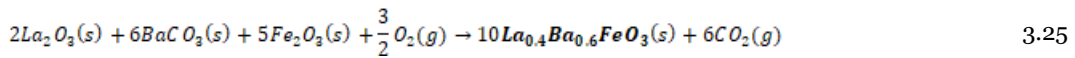
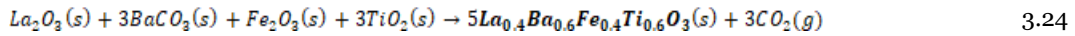
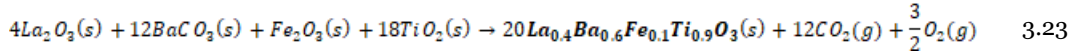
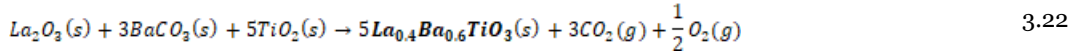
### **La<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>**



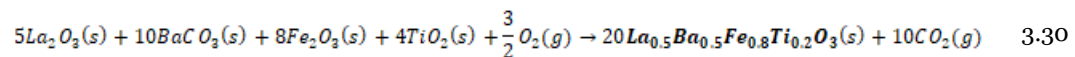
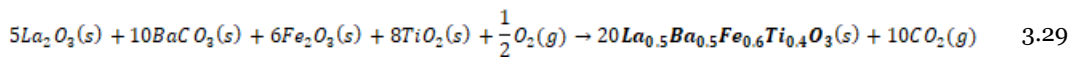
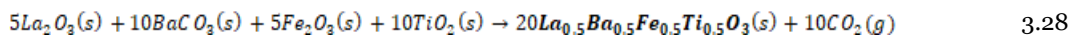
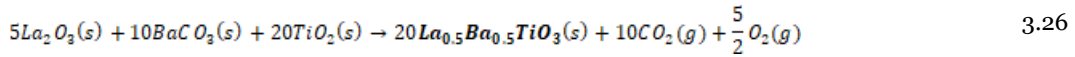
### **La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>**

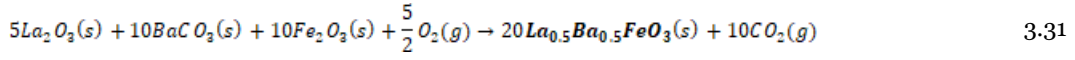


### **La<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>**

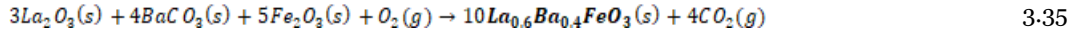
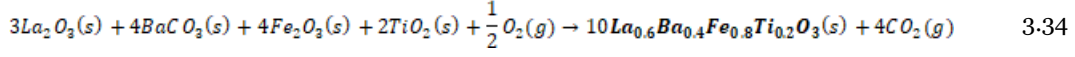
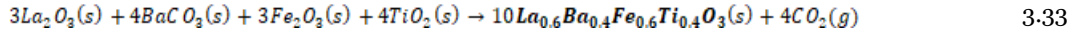
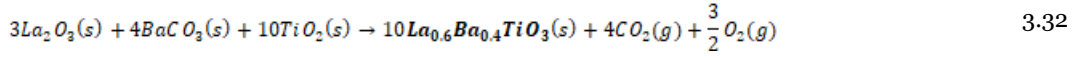


### **La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>**

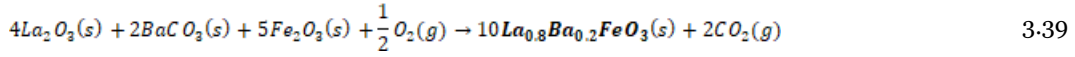
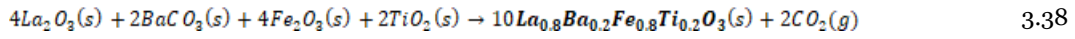
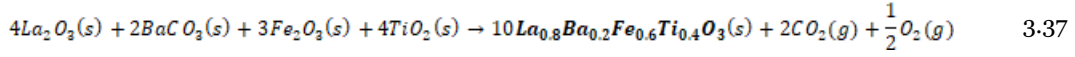
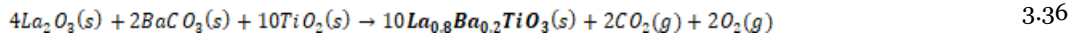




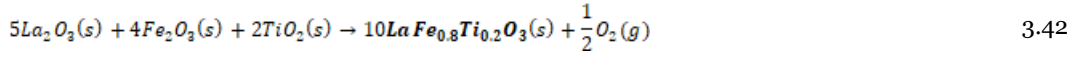
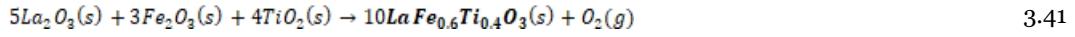
### **La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>**



### **La<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>**



### **LaFe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>**



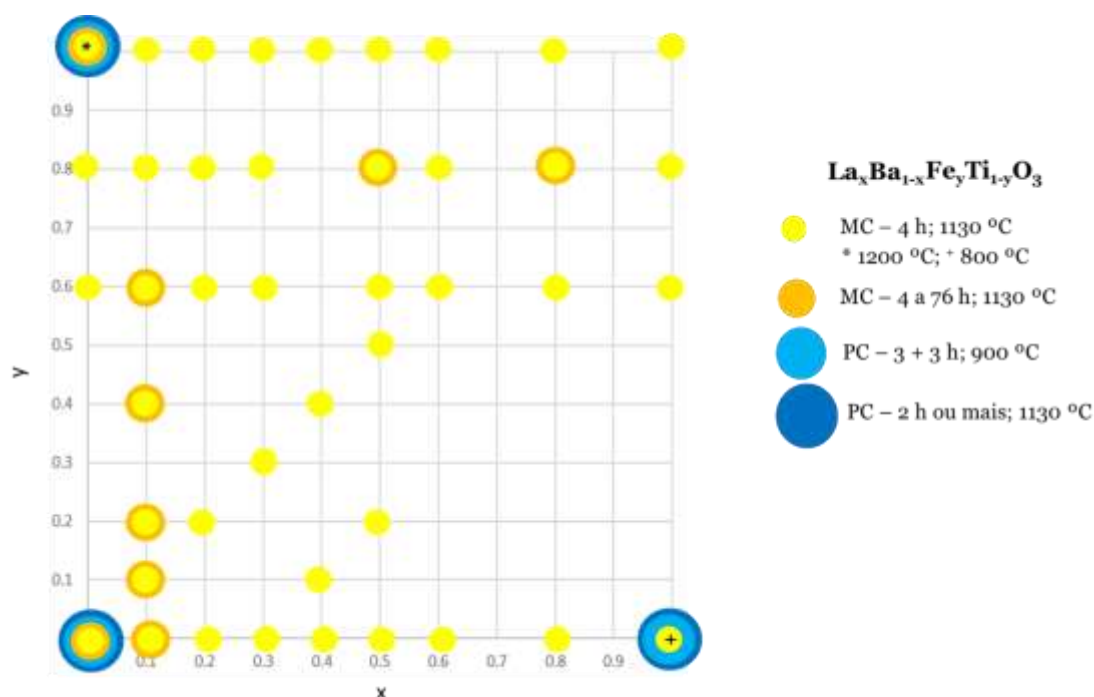
### **Outras:**



Embora o método de preparação anteriormente descrito tenha sido o adotado, foram preparadas algumas perovskites da série proposta com tempos e temperaturas de calcinação diferentes. Também foram sintetizadas as perovskites FeTiO<sub>3</sub> e Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, que embora não obedçam à estrutura genérica proposta neste trabalho, foram objeto de estudo para descartar a possibilidade de se formarem como fase secundária, uma vez que os elementos que as formam são os usados para a preparação da série em estudo.

Para algumas perovskites foi estudada a influência de diferentes tempos de aquecimento e para BaFeO<sub>3</sub> foi também estudada a influência de uma temperatura de calcinação superior – 1200 °C. A Fig. 3.2 apresenta um esquema de todas as perovskites preparadas e das condições experimentais utilizadas em cada preparação.

Durante a preparação dos pós de perovskite, após cada moagem, procedeu-se à recolha de uma amostra para DRX e fez-se o controlo da massa da amostra antes e após cada aquecimento. A perovskite final foi também avaliada por EDS, SEM e refletância difusa.



**Figura 3.2.**

Esquema síntese da composição das perovskites preparadas e do procedimento experimental adotado na sua preparação, pelos métodos cerâmico e de polimerização de complexos.

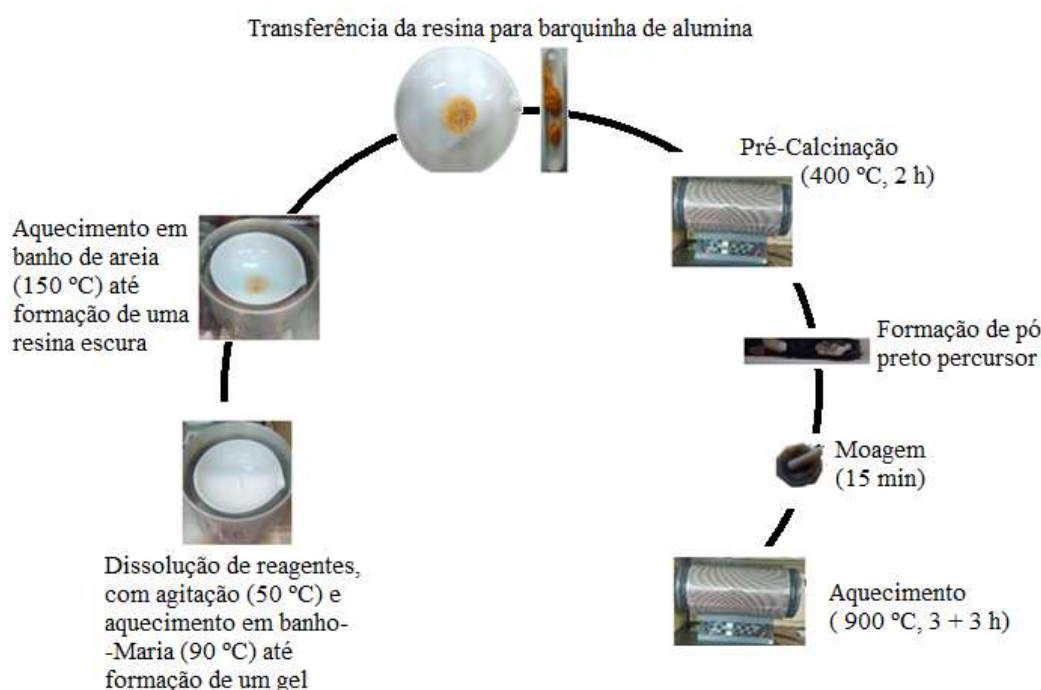
### 3.1.2. Método de polimerização de complexos

Para preparar as perovskites pelo método de polimerização de complexos, adaptado de Vinothini *et al.*, (2006) e de Kakihana *et al.*, (1997), utilizaram-se como fontes de metais os seguintes reagentes: **BaCO<sub>3</sub>** (Fluka, 99%); **C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti** (Acros Org., 98%); **LaN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.6H<sub>2</sub>O** (Acros Org., 99.995%); e **FeN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.9H<sub>2</sub>O** (Sigma-Aldrich, 99.95%). Para além dos reagentes referidos, usaram-se ainda etilenoglicol (Carlo Erba, +99,5%) e ácido cítrico (Sigma-Aldrich, 99%), comuns a todas as sínteses realizadas pelo método PC. A Fig. 3.3 apresenta uma síntese das operações efetuadas na preparação das perovskites por este método.

Os reagentes contendo os iões metálicos foram misturados com os iões carboxílicos, nas quantidades estequiométricas, e colocados num banho-Maria, a 50 °C, com agitação, para favorecer as ligações iónicas. A proporção molar de ião metálico:ácido cítrico:etilenoglicol usada foi de 1:1:4. A mistura foi mantida a 50 °C até ficar transparente. Seguiu-se um aquecimento até 90 °C, mantendo-se a mistura a esta temperatura até se observar a formação de um gel. Em seguida, colocou-se a mistura num banho de areia, a 150 °C, durante 20 min, para se completar a polimerização, com a obtenção de uma resina escura. Prosseguiu-se com uma pré-calcinação a

400 °C, por 2 h, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C/min, o que conduziu à formação de um pó precursor preto. Seguiram-se calcinações a 900 °C (5 °C/min), por 3+3 h. Entre aquecimentos, os pós foram moídos durante 15 min em almofariz de ágata. Foram testados aquecimentos a diferentes temperaturas. Todos os aquecimentos foram realizados no forno Tubular Carbolite Furnaces, modelo STF, com controlador de temperatura Eurotherm 3216 (Apêndice 2). Após cada moagem foi retirada amostra para DRX. As perovskites BaTiO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e BaFeO<sub>3</sub> foram preparadas por este método como se indica na Fig. 3.3.

A síntese de La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> foi também efetuada pelo método PC e ainda em condições experimentais diferentes, tendo-se alterado a proporção entre os reagentes orgânicos e os inorgânicos. Assim, aumentou-se a quantidade de orgânicos, ficando a proporção molar de ião metálico: ácido cítrico: etilenoglicol de 0.1:1:4. O objetivo desta alteração foi tornar a síntese mais líquida.



**Figura 3.3.** Esquema do procedimento experimental para a preparação dos pós de perovskite usando o método de Polimerização de Complexos.

### 3.2. Preparação de elétrodos

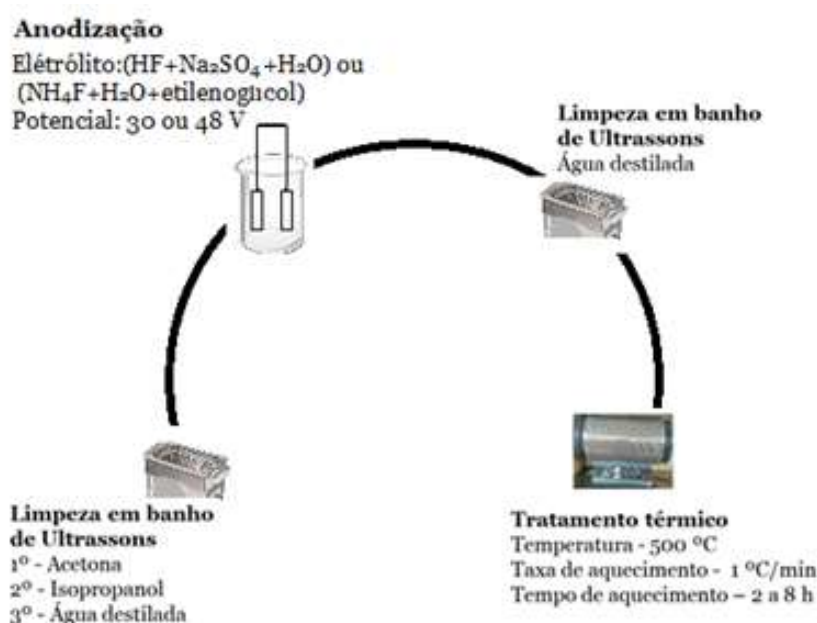
Para a realização de ensaios de eletrodegradação e fotoeletrodegradação é importante que as perovskites estejam depositadas sobre um suporte físico, condutor, e de elevada área superficial, para que possam sustentar uma quantidade considerável de perovskite de dimensões nanométricas. O suporte escolhido para substrato dos pós de perovskite foi uma placa de titânio sobre a qual se prepararam nanotubos de dióxido de titânio, Ti/TiO<sub>2</sub>NTs.

Nesta secção descreve-se a preparação das placas/substrato de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs e a deposição de pós perovescúiticos sobre estas placas por três métodos diferentes: *Slurry-paint*, reação hidrotérmica e dopagem anódica.

### 3.2.1. Nanotubos de Dióxido de Titânio

Os nanotubos de dióxido de titânio têm sido muito estudados devido à sua elevada superfície específica, crucial para a maioria das aplicações. Os nanotubos de titânio podem ser obtidos por vários métodos: método sol-gel, método hidro/solvotérmico, deposição de camada atômica no suporte ou anodização eletroquímica (Roy *et al.*, 2011). A anodização de uma placa de titânio leva à formação de óxidos de nanotubos alinhados perpendicularmente com a superfície do substrato. A principal vantagem deste processo é o facto de tubos longos poderem crescer em pouco tempo (Roy *et al.*, 2011), facto esse que levou a que fosse este o método escolhido neste trabalho para preparar os Ti/TiO<sub>2</sub>NTs.

O primeiro passo da preparação dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> foi o estabelecimento das melhores condições experimentais para o seu crescimento. Para tal, testaram-se diferentes condições de anodização, nomeadamente, composição do eletrólito, potencial aplicado e duração do tratamento térmico (Fig. 3.4 e Tabela 3.1). A anodização foi realizada numa célula eletroquímica de compartimento único, tendo como ânodo uma placa de titânio (10 cm<sup>2</sup>) e como cátodo uma placa de platina (10 cm<sup>2</sup>), com um espaçamento entre eles de 3 cm. Para a anodização foram utilizados dois eletrólitos diferentes (Nie *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2010). Os reagentes utilizados para preparar os eletrólitos foram HF (Pro analysi, 40%), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (José M. G. Santos, 99.7%), NH<sub>4</sub>F (Sigma-Aldrich, 98%) e etilenoglicol (Carlo Erba, 99.5%).



**Figura 3.4.**

Esquema das condições experimentais testadas para definir qual o melhor método para o crescimento dos nanotubos, tendo-se variado tipo de eletrólito, potencial aplicado e tempo de tratamento térmico.

A placa de nanotubos de óxido de titânio utilizada na preparação dos elétrodos foi a preparada no ensaio F pelas razões indicadas na secção 4.2.1.. Nesta placa foi possível formar nanotubos por anodização. Nas restantes placas, embora possam apresentar estruturas nanométricas, não desenvolveram o correto crescimento de nanotubos.

**Tabela 3.1.** Compilação das diferentes condições experimentais testadas para a preparação das placas de nanotubos de óxido de titânio.

<b>Ensaio</b>	<b>Anodização*</b>	<b>Tratamento Térmico</b> (500 °C; ±1 °C/min) Duração / h
A	Solução Eletrolítica: 0,075 M KF; 0,075 M HF; 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub> O pH=3 Potencial aplicado (3 h) – 30 V	4
B	Solução Eletrolítica: NH <sub>4</sub> F (0,3%, m/v); H <sub>2</sub> O (2%, v/v); etilenoglicol pH=6 Potencial aplicado (3 h) – 48 V	2
C	Solução Eletrolítica: NH <sub>4</sub> F (0,3%, m/v); H <sub>2</sub> O (2%, v/v); etilenoglicol pH=6 Potencial aplicado (3 h) – 48 V	4
D	Solução Eletrolítica: NH <sub>4</sub> F (0,3%, m/v); H <sub>2</sub> O (2%, v/v); etilenoglicol pH=6 Potencial aplicado (3 h) – 48 V	6
E	Solução Eletrolítica: NH <sub>4</sub> F (0,3%, m/v); H <sub>2</sub> O (2%, v/v); etilenoglicol pH=6 Potencial aplicado (3 h) – 48 V	8
F	Solução Eletrolítica: <b>NH<sub>4</sub>F (0,3%, m/v); H<sub>2</sub>O (2%, v/v); etilenoglicol</b> pH=6 Potencial aplicado <b>(3 h) – 30 V</b>	<b>4</b>

\* Volume de eletrólito – 100 mL

### 3.2.2. Preparação de elétrodos por *slurry-paint*

A perovskite La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>, sintetizada pelo método cerâmico, com calcinação a 1130 °C, durante 4 h, foi impregnada numa placa de nanotubos de dióxido de titânio, através da técnica de *slurry-paint*. (Nie *et al.*, 2013, Cui *et al.*, 2009). Para tal, a placa de nanotubos foi

pincelada com 0.1 g de pó de perovskite misturado com 4 gotas Tritão X-100 (Sigma-Aldrich), de modo que a impregnação fosse homogênea. Posteriormente, procedeu-se ao tratamento térmico no forno a 400 °C, durante 1 h, para degradar o surfactante Tritão X, e estabilizar a camada de óxido sobre a placa de TiO<sub>2</sub>NTs, tendo-se determinado a massa de óxido peroveskítico depositada sobre o substrato.

### 3.2.3. Preparação de elétrodos por reação hidrotérmica

Preparou-se a perovskite BaTiO<sub>3</sub> sobre o substrato TiO<sub>2</sub>NTs pelo método hidrotérmico. A síntese hidrotérmica foi realizada em autoclave de teflon com 35 mL de solução aquosa de hidróxido de bário 0,05 M, com o substrato anodizado fixado no centro da autoclave (Fig. 3.5). A autoclave foi colocada na mufla, a 200 °C, por 2 h. Depois de retirar a placa da autoclave, lavou-se em água desionizada e deixou-se secar ao ar. Finalmente, efetuou-se uma calcinação a 500 °C, por 2 h, no forno. Após a calcinação a placa arrefeceu naturalmente até à temperatura ambiente. Para examinar a estrutura cristalina, foi realizada análise de difração de raios X usando o difratómetro Rigaku, modelo DMAX III / C, com aquisição automática de dados (APD Philips v3.5B), equipado com radiação monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm), operando a 40 mA e 30 kV (Apêndice 2).



**Figura 3.5.**

Imagem da Autoclave utilizada com ilustração do copo de Teflon que se encontra dentro da autoclave e que contém a placa de titânio

### 3.2.4. Preparação de elétrodos por dopagem anódica

Preparou-se uma placa de nanotubos de óxido de titânio por anodização, sem ser submetida a aquecimento, que foi utilizada como cátodo para a dopagem anódica. Para a preparação do elétrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/LaFeO<sub>3</sub> usaram-se os reagentes LaN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.6H<sub>2</sub>O (Acros Org., 99.995%) e FeN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.9H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99.95) na proporção molar La:Fe de 1:1, tendo-se adicionado 1 g

de ácido cítrico, 40 mL de etilenoglicol (Carlo Erba, 99.5%) e 20 mL de água (Janbutrach *et al.*, 2014 e Nie *et al.*, 2013). A dopagem anódica foi realizada numa célula de compartimento único, em que o ânodo era uma placa de platina. O volume da solução eletrolítica utilizado foi de 60 mL. O ensaio teve a duração de 30 min, sendo a diferença de potencial aplicada de 2 V e a temperatura de 70 °C. A distância entre os eletrodos foi de 3 cm. Após terminar o ensaio, a placa foi lavada com água destilada e seca ao ar. Posteriormente, sofreu um aquecimento a 150 °C, por 4 h, a 500 °C por mais 4 h e, finalmente, a 900 °C por 4 h.

A preparação do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> foi semelhante, tendo-se utilizado como reagentes LaN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.6H<sub>2</sub>O (Acros Org., 99.995%), BaCO<sub>3</sub> (Fluka, 99%), FeN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.9H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99.95) e C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti (Acros Org., 98%).

### 3.3. Aplicações ambientais

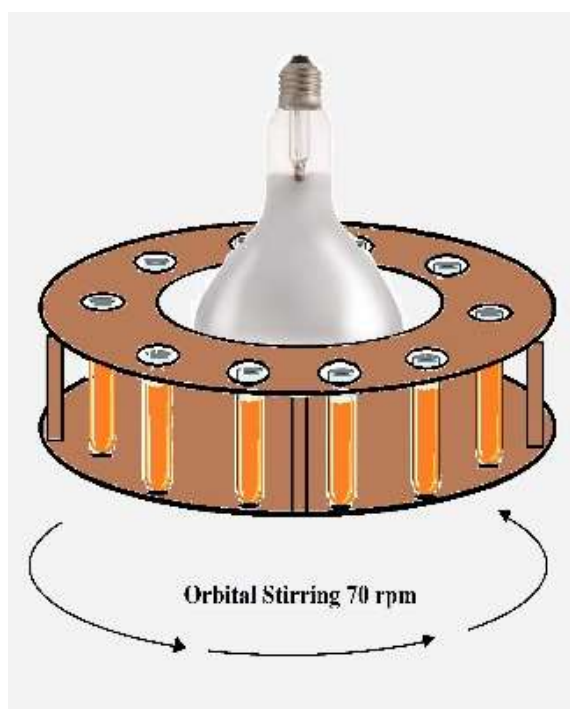
Pretendeu-se com este trabalho não só sintetizar materiais promissores para a remediação ambiental, mas também testá-los e verificar a sua aptidão para a degradação de poluentes modelo em diferentes condições experimentais. Deste modo, as perovesquites preparadas foram utilizadas em ensaios de fotocatalise, com radiação ultravioleta, visível e solar, na forma de pós em suspensão, e em ensaios de fotoeletrocatalise, com luz ultravioleta e visível, com as perovesquites depositadas sobre substrato de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs.

#### 3.3.1. Pós de (La,Ba)/Fe,TiO<sub>3</sub> em suspensão

Os ensaios de fotocatalise realizados com pós de perovesquite em suspensão foram realizados em diferentes montagens experimentais, que se descrevem nas secções seguintes.

##### 3.3.1.1. Suspensão na montagem circular

Óxidos metálicos mistos da família das perovesquites La<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>, preparados utilizando o método cerâmico e a reação de polimerização de complexos foram testados em fotodegradação com luz visível numa nova montagem, Fig. 3.6, que permite testar até 12 pós de perovesquites diferentes em ensaios simultâneos, com iguais condições experimentais.



**Figura 3.6.**

Esquema da montagem circular usada para efetuar testes preliminares de fotocatalise com pós em suspensão utilizando volumes de solução de 10 mL.

Os ensaios, com volume de solução de 10 mL, foram realizados em *batch mode* com agitação orbital sob luz visível (OSRAM, 300 W) por 6 h (mais 30 min de adsorção do corante ao fotocatalisador antes do início do ensaio, sendo que os primeiros 15 min foram num banho de ultrassons). Foram testadas diferentes concentrações iniciais de AO7 (5 a 25 ppm), a diferentes temperaturas. A influência da quantidade de pós de perovesquite em suspensão também foi investigada (2,5, 5 ou 7,5 mg por 10 mL de solução de poluente). Os testes de degradação do AO7 foram monitorados por espectrofotometria de absorção UV-Vis (espectrofotômetro Shimatzu UV-1800), a comprimentos de onda entre 200 e 800 nm, após centrifugação (centrifuga MEDITRONIC BL-S) durante 5 min (5000 rpm).

Alguns dos óxidos preparados foram selecionados com base no seu desempenho nos ensaios anteriores e escolhidos para serem testados na mesma montagem com o fármaco diclofenac (25 ppm), com uma concentração de perovesquite em suspensão de 250 ppm. As condições experimentais (volume, agitação, radiação aplicada, tratamento da amostra e monitorização) foram idênticas às descritas para os ensaios de degradação do AO7.

### 3.3.1.2. Suspensão com Luz Visível e UV

As perovskites  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y=0,1, 0,2, 0,4$  e  $0,6, 0,8$  e  $1$  foram utilizadas em ensaios de fotodegradação com luz visível e com luz UV, para comparar as eficácias dos dois tipos de radiação (Fig. 3.7).

O poluente testado foi AO7, com uma concentração inicial de 25 ppm, sendo o volume de solução inicial de 170 mL. A concentração de perovskite em suspensão foi de 0.5 mg/L. Foram recolhidas amostras de 2 mL, de hora a hora, posteriormente centrifugadas. A agitação usada foi 300 rpm. Os ensaios foram termostatizados a 19 °C e tiveram uma duração de 6 h (mais 1 h de adsorção antes do início do ensaio, sendo que os primeiros 15 min foram num banho de ultrassons). As lâmpadas utilizadas foram uma lâmpada de UV (Philips, 254 nm, 7 W) e uma lâmpada visível de solário (Osram, 300 W). Os ensaios foram monitorados por espectrofotometria de absorção UV-Vis (espectrofotômetro Shimatzu UV-1800), a comprimentos de onda entre 200 e 800 nm, após centrifugação (centrifuga MEDITRONIC BL-S) durante 5 min (5000 rpm).



**Figura 3.7.**

Esquema da montagem usada para testar a fotocatalise com pó em suspensão utilizando volumes de solução de 170 mL, com luz visível.

### 3.3.1.3. Fotocatálise heterogénea com luz solar

A eficiência como fotocatalisadores em suspensão dos pós das perovskites  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaFeO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  e  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y=0, 0,4$  e  $0,6$ , foi testada em ensaios simultâneos sob luz solar natural (Fig. 3.8). O terraço onde se realizaram os ensaios possui as coordenadas geográficas:  $40^{\circ}16'39.63''\text{N}$ ,  $-7^{\circ}30'32.48''\text{W}$ . Os ensaios de 50 mL foram realizados em *batch*

mode com agitação orbital, 100 U/min, por 4 h (mais 1 h de adsorção antes do início do ensaio, sendo que os primeiros 15 min foram num banho de ultrassons). Foram testadas diferentes concentrações iniciais de AO7 (5, 10 e 20 ppm). A influência da quantidade de pós de perovesquite em suspensão também foi investigada (250, 500 e 750 ppm). Não foram retiradas amostras durante o ensaio.

Para as perovesquites BaTiO<sub>3</sub>, preparada pelo método PC, e BaFeO<sub>3</sub>, preparada pelo MC, foram realizados ensaios com maior volume, em simultâneo, num copo, sobre placa de agitação AGIMATIC-N, com as seguintes condições experimentais: 100 rpm; [AO7]<sub>0</sub>= 25 ppm; V<sub>0</sub>= 200 mL; [Perovesquite]=500 ppm; Duração do ensaio= 4 h ( 1 hora de adsorção antes do início, sendo 15 min em banho de ultrassons).



**Figura 3.8.**  
Imagem dos ensaios realizados com luz solar.

Durante os ensaios realizados com luz solar foi medida a temperatura e a irradiância. Os testes de degradação de AO7 foram monitorizados por espectrofotometria de absorção UV-Vis (espectrofotômetro Shimadzu UV-1800) entre 200 e 800 nm. A concentração de alguns dos metabolitos formados foi seguida por HPLC.

O equipamento de HPLC utilizado foi um Shimadzu 20A Prominence HPLC, equipado com detector diode array (SSPD-M20A). Para a determinação de compostos aromáticos, a coluna usada foi Purospher STAR RP-18 endcapped (250 mm × 4 mm (i.d.), 5 μm partículas)(Merck Millipore), e uma mistura de tampão fosfato (33 mM) a pH 7 (solvente A) e acetonitrilo (solvente B) como a fase móvel, com uma taxa de fluxo de 0,7 mL min / L, e usando um gradiente de eluição: 20% A: 80% B nos 9 min iniciais; 40% A: 60% B de 11 min aos 35 min. O volume de injeção foi de 20 μL e a temperatura da coluna de 35°C. O ácido sulfanílico foi detetado a 249 nm (tr=2.9 min), a hidroquinona a 288 nm (tr=4.5 min), a benzoquinona a 254

nm ( $t_r=7.5$  min), o 1-amino-2-naphthol a 252 nm ( $t_r= 18.4$  min) e o AO7 a 484 nm ( $t_r=21.1$  min).

Para a determinação de ácidos carboxílicos a coluna usada foi Biorad Aminex HPX-87H (300 mm x 7.8 mm (i.d.)), a fase móvel foi uma solução 0.004 M de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), o caudal da fase móvel foi de 0,6 mL min<sup>-1</sup>, e a temperatura de 35 °C, a duração de cada corrida cromatográfica foi 20 min e o volume de injeção foi de 20 µL. Todos os ácidos carboxílicos foram detetados a 210 nm, sendo os tempos de retenção de 6.4 (ácido oxálico), 7.8 (ácido maleico), 8.9 (ácido oxâmico), 13.4 (ácido fórmico), 14.6 (ácido acético) min.

### 3.3.1.4. Reator LED

As perovskites  $BaTiO_3$ ,  $BaFe_{0.6}Ti_{0.4}$ ,  $BaFe_{0.8}Ti_{0.2}$ , e  $BaFeO_3$ , preparadas pelo método cerâmico,  $BaTiO_3$  e  $BaFeO_3$ , preparadas pelo método de polimerização de complexos, foram testadas em ensaios de degradação fotocatalítica de fármaco diclofenac, em suspensão, com um novo reator LED (APRIA SYSTEMS, 365 nm, 50% de eficiência, aproximadamente 1100 W m<sup>-2</sup>). Os ensaios, de 600 mL, foram realizados em *batch mode* com agitação sob luz LED. A concentração inicial de diclofenac foi de 25 ppm, a temperatura dos ensaios esteve compreendida entre 24 e 32 °C. A concentração de pós de perovskite em suspensão foi de 250 ppm. Os testes de degradação do diclofenac foram monitorizados por TOC e HPLC. Foram realizados ensaios sem a presença do catalisador para controlar a ação da luz sobre o fármaco - fotólise. Os ensaios tiveram uma duração de 180 min (mais 15 min de adsorção num banho de ultrassons, num ensaio em paralelo foi avaliada a adsorção ao longo dos 180 min de ensaio). As amostras foram de 11 mL aos 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 min.

Após os ensaios fotocatalíticos, antes de qualquer determinação analítica, as amostras foram filtradas com filtro de nylon de 0,45 µm. Os testes foram monitorizados por usando um analisador TOC (Shimadzu TOC VSCH). O diclofenac foi identificado e quantificado no HPLC Shimadzu Prominence-I LC-2030 C LT, com uma coluna de fase reversa (Microsorb- MV 100-5 C18, 150 × 4,6 mm). A eluição foi realizada isocraticamente, com fase móvel de acetonitrilo e solução de ácido acético (75 mM) na proporção de 57:43 (% v / v), com uma taxa de fluxo de 0,8 mL min<sup>-1</sup> e a uma temperatura de 35 °C. O comprimento de onda de deteção foi 280 nm.

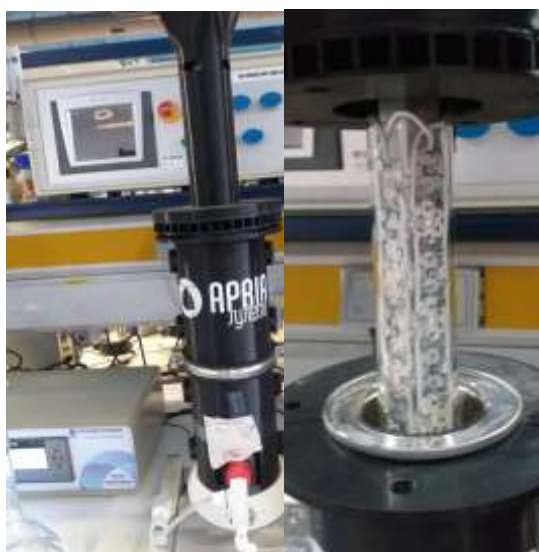
No mesmo reator (Fig. 3.9) também foram realizados ensaios fotocatalíticos com adição de persulfato (0.4020 g / 600 mL, concentração determinada com base na CQO teórica do diclofenac). As perovskites utilizadas nos ensaios com adição de persulfato foram  $BaTiO_3$  e  $BaFeO_3$ , ambas preparadas pelos métodos cerâmico e de polimerização de complexos. A concentração de pós de perovskite em suspensão foi de 250 ppm.

Os ensaios de 600 mL foram realizados em *batch mode* com agitação sob luz LED. A concentração inicial de diclofenac foi de 25 ppm, a temperatura do ensaio foi de 24°C a 32°C. Os testes de degradação do diclofenac foram monitorados por TOC e HPLC. Foi realizado um ensaio sem suspensão para controlar a ação da luz e do persulfato sobre o fármaco. A

concentração de persulfato foi seguida por espectrofotometria (Shimatzu UV- 1800 spectrophotometer), adicionando 25  $\mu\text{L}$  de amostra a 10 mL de uma solução aquosa contendo 100  $\text{g L}^{-1}$  de KI e 5  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{NaHCO}_3$ . Após a adição, agitou-se a solução e aguardou-se 15 min para efetuar a leitura da absorvância efetuada a 352 nm. O Cálculo da concentração de persulfato obedeceu à seguinte equação (reta de calibração):

$$\text{Abs} = 0.354 \times C \quad 4.1$$

Foi ainda realizado um ensaio de fotocatalise para simular condições reais, utilizando como concentração inicial de diclofenac 2 ppm e como solvente uma matriz real, que consistiu numa água mineral para consumo humano, já caracterizada. A concentração de perovesquite e outras condições experimentais mantiveram-se idênticas às referidas anteriormente. A perovesquite testada neste ensaio foi a que apresentou melhor resultado nos ensaios anteriores. Após os ensaios fotocatalíticos, e antes de serem submetidas a qualquer tipo de análise, as amostras foram filtradas com filtro de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.9.**

a) Imagem do reator LED b) Imagem da iluminação LED no interior do reator.

### **3.3.2. Ensaio com fotoânodos e diferentes tipos de radiação**

Os elétrodos de perovesquite, usando como substrato nanotubos de dióxido de titânio, foram os seguintes:  $\text{Ti/TiO}_2\text{NTs/LaFeO}_3$  e  $\text{Ti/TiO}_2\text{NTs/La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , preparados por *slurry paint*;  $\text{Ti/TiO}_2\text{NTs/La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , preparado por dopagem anódica; e  $\text{Ti/TiO}_2\text{NTs/BaTiO}_3$ , preparado por reação hidrotérmica. Para comparação, foram realizados ensaios de fotólise e de fotoeletrocatalise com a placa de  $\text{Ti/TiO}_2\text{NTs}$ .

Os ensaios de fotoeletrocatalise foram efetuados com três lâmpadas diferentes: UV-Vis (Hg lamp, 250 W); UV (254 nm, 7 W), e Solário (300 W). O poluente utilizado foi o AO7, com uma concentração inicial de 25 ppm. Os eletrólitos testados foram Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.5 g/L, e NaCl, 3.09 g/L. Os ensaios tiveram a duração de 6 h, com agitação de 100 rpm. O volume utilizado foi de 170 mL, tendo-se recolhido amostras de 2 mL a cada hora. Os ensaios foram termostatizados à temperatura de 20 °C. Na Tabela 3.2 estão esquematizados todos os ensaios realizados.

Antes de se iniciarem os ensaios, a suspensão contendo a perovesquite e o poluente foram sujeitas a 1 h de agitação, na ausência de radiação ou corrente elétrica, para adsorção.

Os testes de degradação do AO7 foram monitorizados por espectrofotometria de absorção UV-Vis (espectrofotômetro Shimadzu UV-1800), realizada entre os comprimentos de onda de 200 e 800 nm.

**Tabela 3.2.** Condições experimentais dos ensaios realizados com os elétrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs e de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/(La,Ba)/Fe,TiO<sub>3</sub>.

Catalisador	Irradiação	Eletrólito	Densidade de corrente / mA cm <sup>-2</sup>
--	UV/Vis UV Vis	-- / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / NaCl	-- -- --
Ti/TiO <sub>2</sub> NTs	-- UV/Vis UV/Vis UV UV Vis Vis	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / NaCl -- / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 -- 1 -- 1 -- 1
Ti/TiO <sub>2</sub> NTs/LaFeO <sub>3</sub> <i>slurry-paint</i>	UV	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1
Ti/TiO <sub>2</sub> NTs/La <sub>0.6</sub> Ba <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> <i>slurry-paint</i>	-- UV/Vis UV/Vis UV UV Vis	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / NaCl Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / NaCl Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 -- 1 -- 1 1
Ti/TiO <sub>2</sub> NTs/La <sub>0.6</sub> Ba <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	-- UV UV	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 -- 1
Dopagem anódica	UV	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1
Ti/TiO <sub>2</sub> NTs/BaTiO <sub>3</sub>	-- UV UV	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 -- 1
Reação hidrotérmica	Vis Vis	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-- 1

## Capítulo 4

### Resultados e Discussão- Caracterização

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos pós perovesquíticos obtidos ao longo do trabalho laboratorial desenvolvido. Um dos objetivos deste estudo era preparar fotoânodos sobre um substrato de nanotubos de dióxido de titânio. Os resultados obtidos na preparação dos nanotubos de dióxido de titânio, bem como a caracterização dos fotoânodos de perovesquites preparados são também discutidos neste capítulo.

#### 4.1. Caracterização dos pós perovesquíticos

As técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos pós perovesquíticos foram as seguintes: Difração de raios X (DRX), que foi utilizada na caracterização estrutural e que permite estudar a cristalinidade das amostras e, por recurso à base de dados *International Centre for Diffraction Data*, determinar o sistema cristalino, fazer a atribuição dos índices de Miller aos picos do difratograma, determinar os parâmetros de malha e a dimensão dos cristalitos, bem como identificar a formação simultânea de mais do que uma fase; Espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS), que fornece uma análise elementar semi-quantitativa da composição dos pós preparados; Microscopia eletrônica de varrimento (SEM), usada para estudar a morfologia e o tamanho de grão dos pós; Espectroscopia de Refletância Difusa, que permite a obtenção das energias de *Band Gap*.

##### 4.1.1. Caracterização Estrutural

Nas Figs. 4.1 a 4.14 encontram-se os difratogramas de todos os pós perovesquíticos preparados, agrupados por composição idêntica em Ba, La. A Tabela 4.1 contém informação sobre algumas propriedades físicas dos pós de perovesquite preparados, nomeadamente as relacionadas com a caracterização estrutural, como parâmetros de malha, dimensão dos cristalitos e composição química (determinada por EDS). Por fim, na Fig. 4.15 apresenta-se um resumo das estruturas cristalinas para todos os pós preparados.

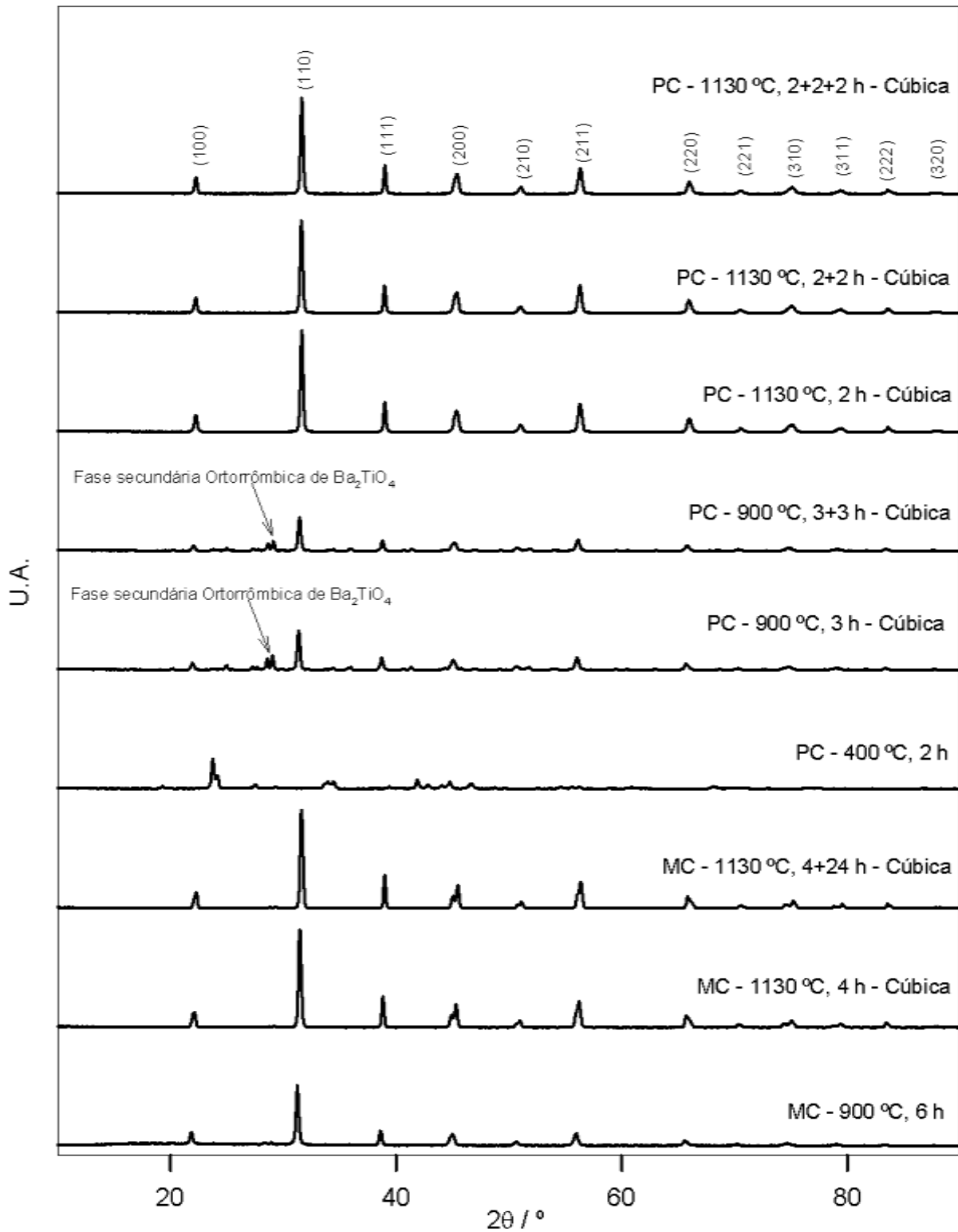
A Fig. 4.1 mostra os difratogramas das amostras de BaTiO<sub>3</sub> preparadas pelos diferentes métodos de síntese e com diferentes tempos e temperaturas de aquecimento. É possível verificar que, independentemente do método de preparação MC ou PC, BaTiO<sub>3</sub> cristaliza no sistema cúbico P<sub>m-3m</sub>, de acordo com o cartão PDF#74-1964, evidenciando os picos (h k l): (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (221), (310), (311), (222), (320). O parâmetro de malha, se arredondado às centésimas, a=0.40 nm (Tabela 4.1), também não é influenciado pelo método de preparação e é semelhante ao apresentado no cartão de comparação BaTiO<sub>3</sub> de estrutura cúbica,

PDF#74-1964. Contudo, para BaTiO<sub>3</sub> preparado pelo método de PC à temperatura de calcinação de 900 °C é possível verificar a presença de uma fase secundária ortorrômbica, para  $2\theta=29.1^\circ$ , correspondente a Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (PDF#38-1481), embora com o aumento da temperatura essa fase desapareça. A existência desta fase secundária e a baixa cristalinidade dessa amostra podem dever-se à temperatura de calcinação inferior. A temperatura de aquecimento é o parâmetro que mais influencia a cristalinidade da amostra.

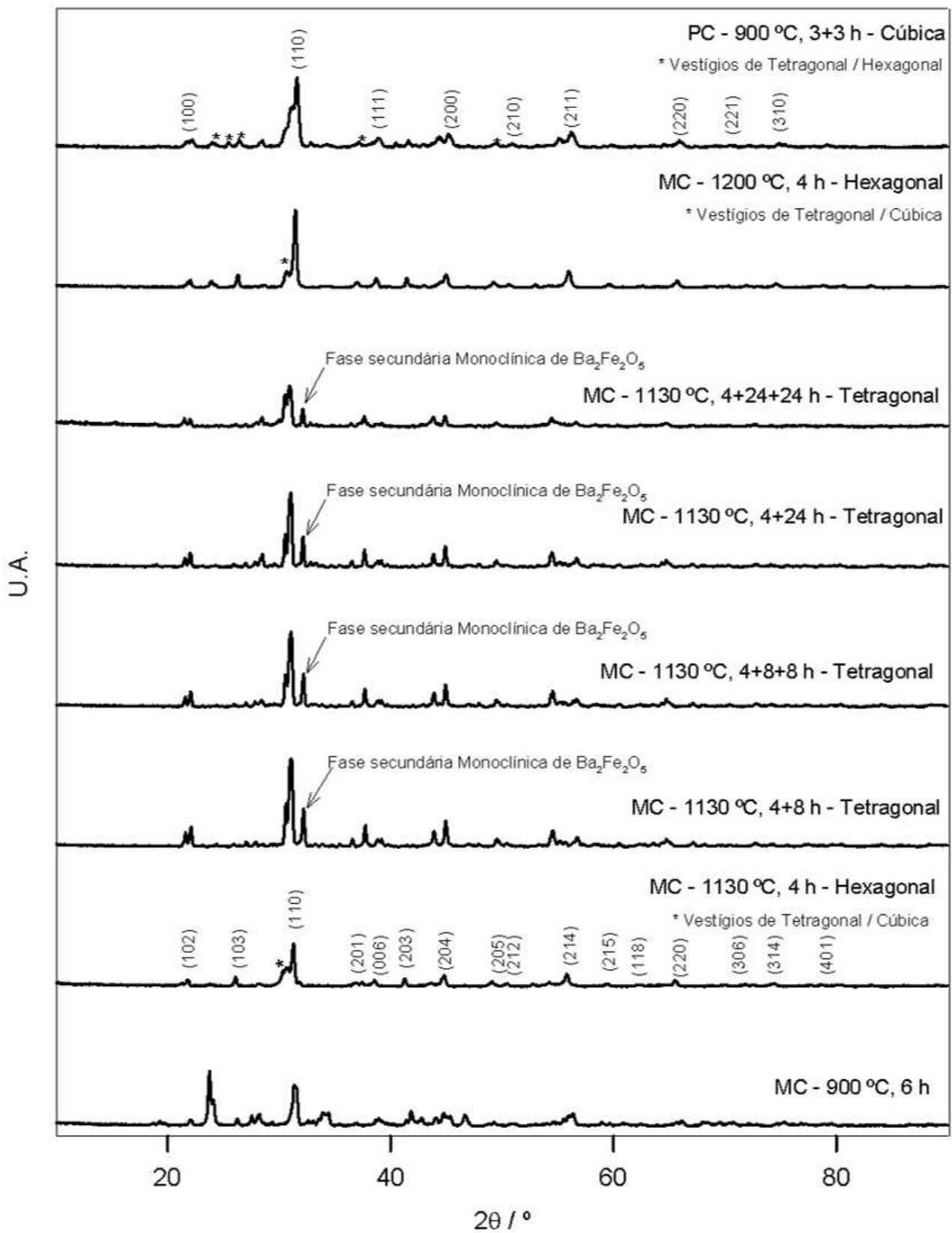
Uma vez que o BaTiO<sub>3</sub> apresenta sempre estrutura cúbica, esperava-se que o seu fator de tolerância estivesse dentro do intervalo  $0.9 < t \leq 1$  (Pradhan e Roy, 2013; Levy, 2005). Utilizando os raios de Shannon (Anexo 1) Ba<sup>2+</sup>(XII)=1.61 Å, Ti<sup>4+</sup>(VI)=0.605 Å, O<sup>2-</sup>(VI)=1.40 Å, verifica-se que  $t=1.06$ , que está de acordo com o valor calculado por Tsur e colaboradores (2001). Este valor excede ligeiramente o limite máximo indicado anteriormente, correspondendo a uma estrutura hexagonal, o que não se verifica através da análise dos difratogramas de RX. Contudo, alguns autores utilizam para o raio Ba<sup>2+</sup>(XII)=1.47 Å, o que corresponderia a um valor de  $t=0.976$  para BaTiO<sub>3</sub> e estrutura cúbica (Xue *et al.*, 1988). Efetivamente, como já foi referido anteriormente, as perovskites não são compostos iônicos puros e, como os valores de  $t$  também dependem dos valores escolhidos para os raios iônicos, o fator de tolerância é apenas qualitativo, dando uma estimativa aproximada da estrutura cristalina (Tsur *et al.*, 2001).

Os difratogramas das amostras de BaFeO<sub>3</sub> preparadas por diferentes métodos de síntese e com diferentes tempos e temperaturas de aquecimento (Fig. 4.2) mostram que o método cerâmico com uma temperatura de síntese de 1130 °C resulta numa fase hexagonal predominante (PDF#23-1024), independentemente da duração do aquecimento. Um aumento na temperatura de calcinação para 1200 °C mantém a fase predominante como hexagonal, mantendo os vestígios de tetragonal e cúbica. Quando a síntese ocorre pelo método de polimerização de complexos a 900 °C verifica-se uma predominância da estrutura cúbica (PDF#14-0180), ocorrendo também vestígios de tetragonal e hexagonal. Assumindo a estrutura ideal de uma perovskite como cúbica, podemos dizer que o aumento da temperatura leva a distorções na rede cristalina.

De realçar também o aparecimento de uma fase secundária monoclinica de Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF#43-0256), com pico máximo aos  $30.55^\circ$ , quando se utiliza o método cerâmico e se aumenta o tempo de aquecimento, mantendo a temperatura de calcinação de 1130 °C. É possível verificar que BaFeO<sub>3</sub> sistema hexagonal, de acordo com o cartão #23-1024, evidencia os picos previstos (h, k, l): (1 0 2)(1 0 3)(1 1 0)(2 0 1)(0 0 6)(2 0 3)(2 0 4)(2 0 5)(2 1 2)(2 1 4)(2 1 5)(1 1 8)(2 2 0)(3 0 6)(3 1 4)(4 0 1). Os parâmetros de malha são semelhantes aos apresentados no cartão de comparação,  $a=5.67272$  Å e  $c=14.03867$  Å, o que significa que mantém a estrutura hexagonal prevista com os mesmos parâmetros de malha. Contudo, a baixa cristalinidade e a existência de pequenos picos que pertencem às geometrias tetragonal e cúbica levam a concluir que há outras fases presentes, embora em menor quantidade.



**Figura 4.1.** Difrátogramas de RX de  $BaTiO_3$  preparada pelo Método Cerâmico (MC) e pelo Método de Polimerização de Complexos (PC), com diferentes tempos e temperaturas de aquecimento.



**Figura 4.2.** Difratogramas de RX de  $BaFeO_3$ , preparada pelo Método Cerâmico (MC) e pelo Método de Polimerização de Complexos (PC), com diferentes temperaturas e tempos de aquecimento.

Utilizando os raios iônicos de Shannon, e usando para raio do  $\text{Fe}^{4+}(\text{VI})$  o valor de  $0.585 \text{ \AA}$ , obtém-se para  $\text{BaFeO}_3$  um  $t=1.07$ , indicativo de estrutura hexagonal, efetivamente observada pela análise de DRX quando o método de preparação é o cerâmico. A estrutura hexagonal para o  $\text{BaFeO}_3$  também foi observada por outros autores, que indicam como parâmetros de malha  $a=5.68 \text{ \AA}$  e  $b=13.86 \text{ \AA}$ , sendo este último ligeiramente inferior ao observado neste trabalho e que se encontra na Tabela 4.1 (Matsui *et al.*, 2002).

Também Hayashi e colaboradores (2011) referem a possibilidade de  $\text{BaFeO}_3$  ser hexagonal e discutem a ocorrência frequente de deficiência de oxigênio nesta estrutura. Este último aspecto foi desenvolvido num trabalho de Mori (1966), onde se explica que  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  existe em várias formas, consoante o valor de  $\delta$ :

- hexagonal -  $\text{BaFeO}_{2.63-2.92}$
- triclinica I -  $\text{BaFeO}_{2.50}$
- triclinica II -  $\text{BaFeO}_{2.64-2.67}$
- rhombohedral I and II -  $\text{BaFeO}_{2.62-2.64}$
- tetragonal -  $\text{BaFeO}_{2.75-2.81}$  (dentro do intervalo da hexagonal)

As diferentes estruturas cristalinas encontradas para o  $\text{BaFeO}_3$  parece estarem correlacionadas com a deficiência relativa em oxigênio, ligada a quantidade de  $\text{Fe}^{4+}$  existente na estrutura.

Neste trabalho observou-se, por EDS (Tabela 4.1), ligeiras deficiências em ferro e em oxigênio para temperaturas de calcinação inferiores ( $900$  e  $1130 \text{ }^\circ\text{C}$ ), independentemente do método de preparação, e ligeiros excessos de ferro e oxigênio quando a calcinação foi efetuada a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na Fig. 4.3 apresentam-se os difratogramas das amostras de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  preparadas pelos diferentes métodos de síntese e com diferentes temperaturas e tempos de aquecimento. O difratograma que apresenta maior cristalinidade para esta perovskite é da amostra preparada pelo método cerâmico a  $1130 \text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h, que se assemelha ao cartão das amostras de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  preparadas pelos diferentes métodos, PDF#28-0517. Para esta perovskite, utilizando o método de PC, foi efetuado um estudo mais detalhado sobre a influência da temperatura de calcinação nas características do produto final, pelo que se apresenta um maior número de amostras analisadas. Verificou-se que para esta perovskite, usando o método PC, apenas se pode identificar estrutura cristalina a partir da temperatura de calcinação de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , com 36 h. Ainda assim, é possível observar que o passo intermédio de síntese do método cerâmico ( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , 6 h) já apresenta maior cristalinidade que o método PC a  $1130 \text{ }^\circ\text{C}$ . O  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  cristaliza no sistema monoclínico de acordo com o cartão  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (PDF#28-0517). Também Nanamatsu e colaboradores (1974) e Ishizawa e colaboradores (1982) identificam este cristal como monoclínico, este último realçando a possibilidade de uma modificação a alta temperatura de monoclínico para ortorrômbico. Esta variação do sistema de cristalização com a temperatura de síntese pode ser uma explicação para a coexistência de fases monoclínicas na maior parte das

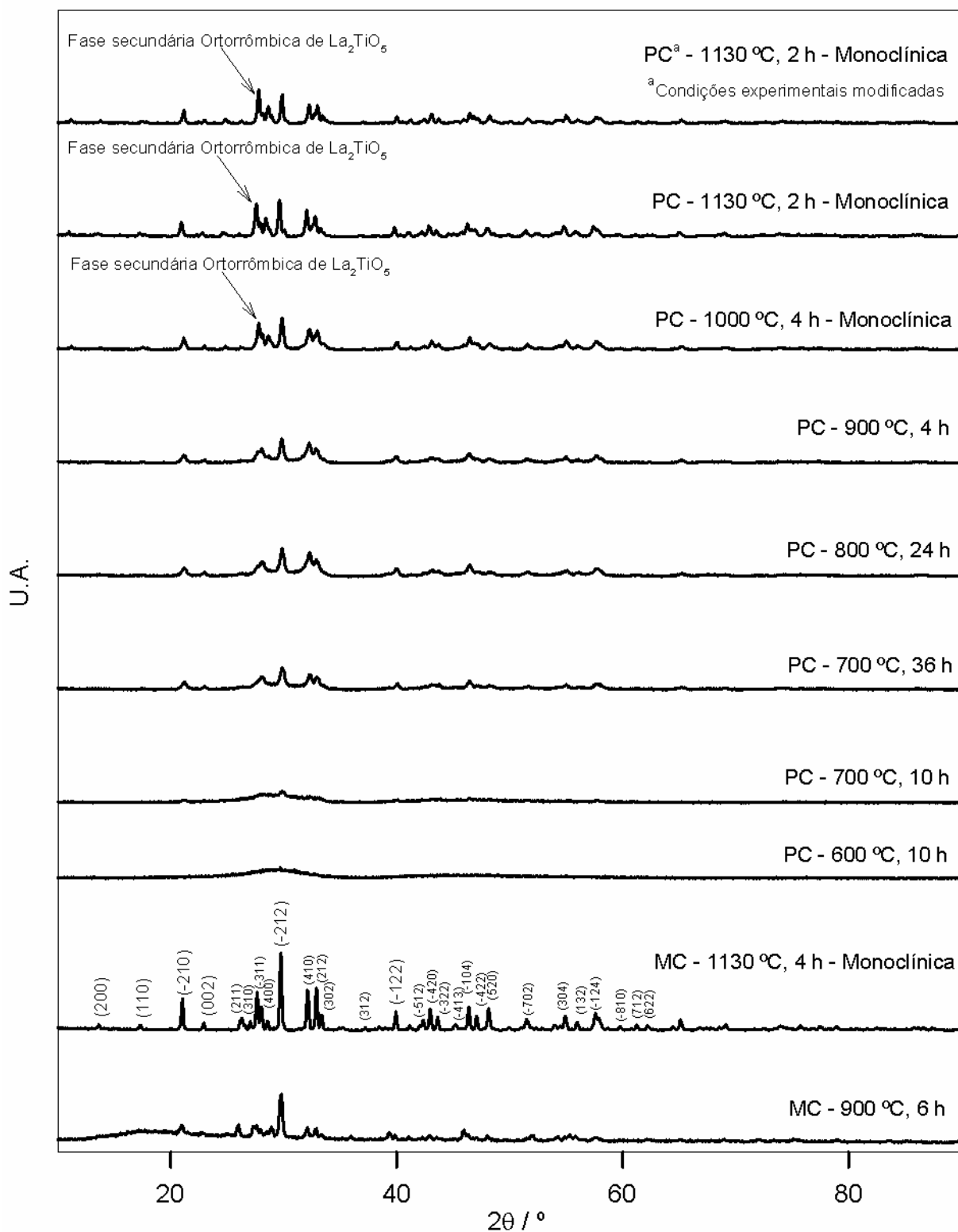
ortorrômicas. Outra explicação para essa coexistência das duas fases é a possibilidade da perovskite mãe  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinica se formar em simultâneo com outra perovskite de composição desconhecida. Esta coexistência de fases é visível quando se utiliza o método PC, onde a partir dos 1000 °C é possível observar o aparecimento de uma segunda fase ortorrômica de  $\text{La}_2\text{TiO}_5$ . Quando se modificam as condições experimentais do método PC, i.e., aumento das concentrações de etilenoglicol e de ácido cítrico (PC), concluímos que a fase ortorrômica de  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  se torna predominante perante a esperada  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , apresentando um pico principal com maior intensidade do que o desta última. Em relação ao tamanho dos cristalitos, verifica-se que são bastantes maiores os preparados pelo MC a 1130 °C, 4 h, do que os preparados pelo PC a 800 °C, 24 h. O mesmo acontece para a célula unitária, embora com muito menor diferença.

As perovskites  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  e  $\text{FeTiO}_3$  foram sintetizadas no intuito de verificar se existiam como fase secundária nas outras perovskites preparadas, uma vez que aquelas são compostas pelos elementos selecionados para a família de perovskites em estudo.

Em relação às amostras de  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  (Fig 4.4) preparadas quer pelo MC quer pelo método PC, a estrutura cristalina obtida é ortorrômica (PDF#38-1481), e há vestígios do reagente  $\text{BaCO}_3$ , embora por EDS não se verifique deficiência em Ba. Apenas na amostra preparada pelo MC se verifica a formação da fase secundária triclinica de  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$  (PDF#50-0791). O aparecimento desta fase pode ser a explicação de nem todo o carbonato de bário reagir e não haver nota de deficiência em Ba por EDS. Quanto ao tamanho de cristalito, é maior quando preparado pelo método PC, sendo o volume de célula unitária maior para o  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  preparado pelo MC.

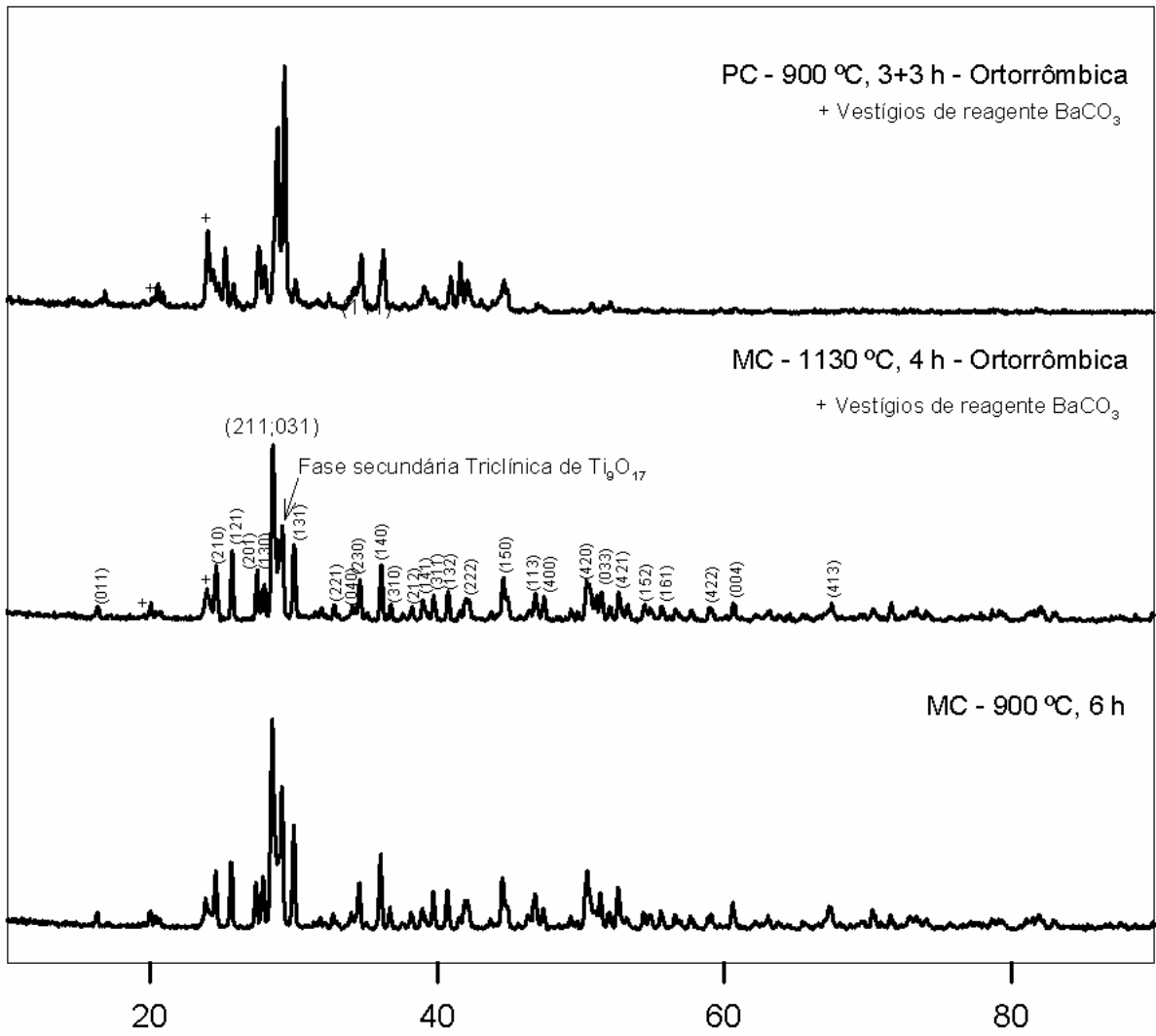
Efetivamente a perovskite  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  aparece como fase secundária na  $\text{BaTiO}_3$  preparada pelo método PC, tal como é referido na literatura (Gomez-Yañez *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2006). Contudo, neste estudo não se verificou a sua formação quando se utiliza o MC (Fig. 4.1).

A Fig. 4.5 mostra o difratograma da amostra de  $\text{FeTiO}_3$ , que apresenta estrutura ortorrômica (PDF#43-1011) e vestígios dos reagentes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Esta perovskite, que apresenta o elemento Fe na posição A da estrutura perovskítica geral  $\text{ABO}_3$ , não se formou como fase secundária nas outras perovskites. Verificou-se que, na presença de átomos maiores para ocuparem a posição A da estrutura perovskítica, o Fe ocupa sempre a posição B, disputando-a com o Ti, átomo com raio mais semelhante.



**Figura 4.3.** Difratogramas de RX de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , pelo Método Cerâmico (MC) e pelo Método de Polimerização de Complexos (PC), com diferentes temperaturas e tempos de aquecimento.

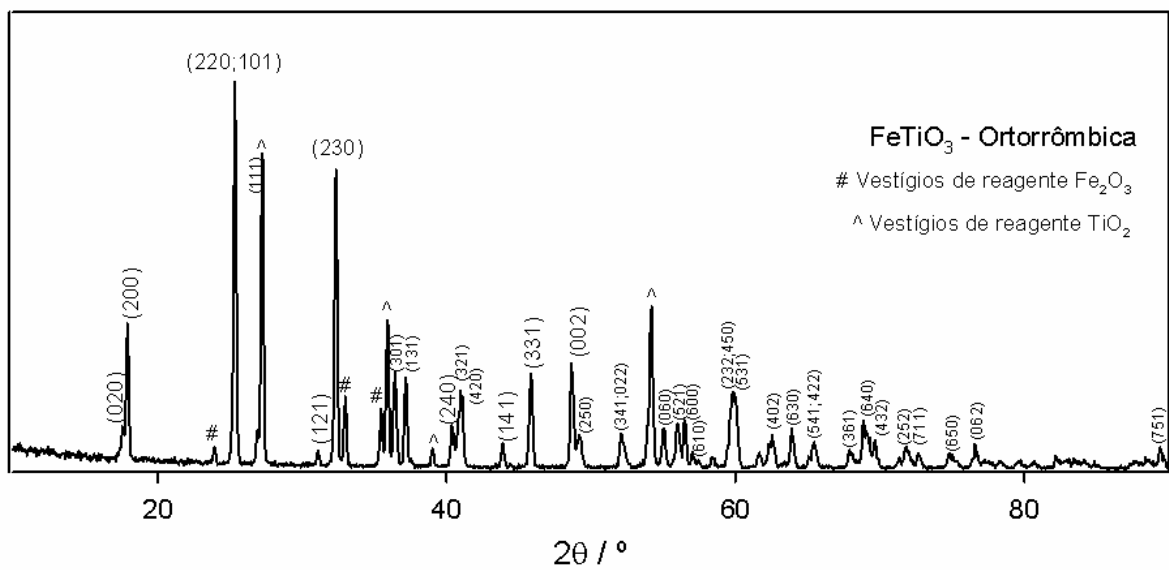
U.A.



**Figura 4.4.**

Difratogramas de RX de Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, pelo Método Cerâmico (MC) e pelo Método de Polimerização de Complexos (PC).

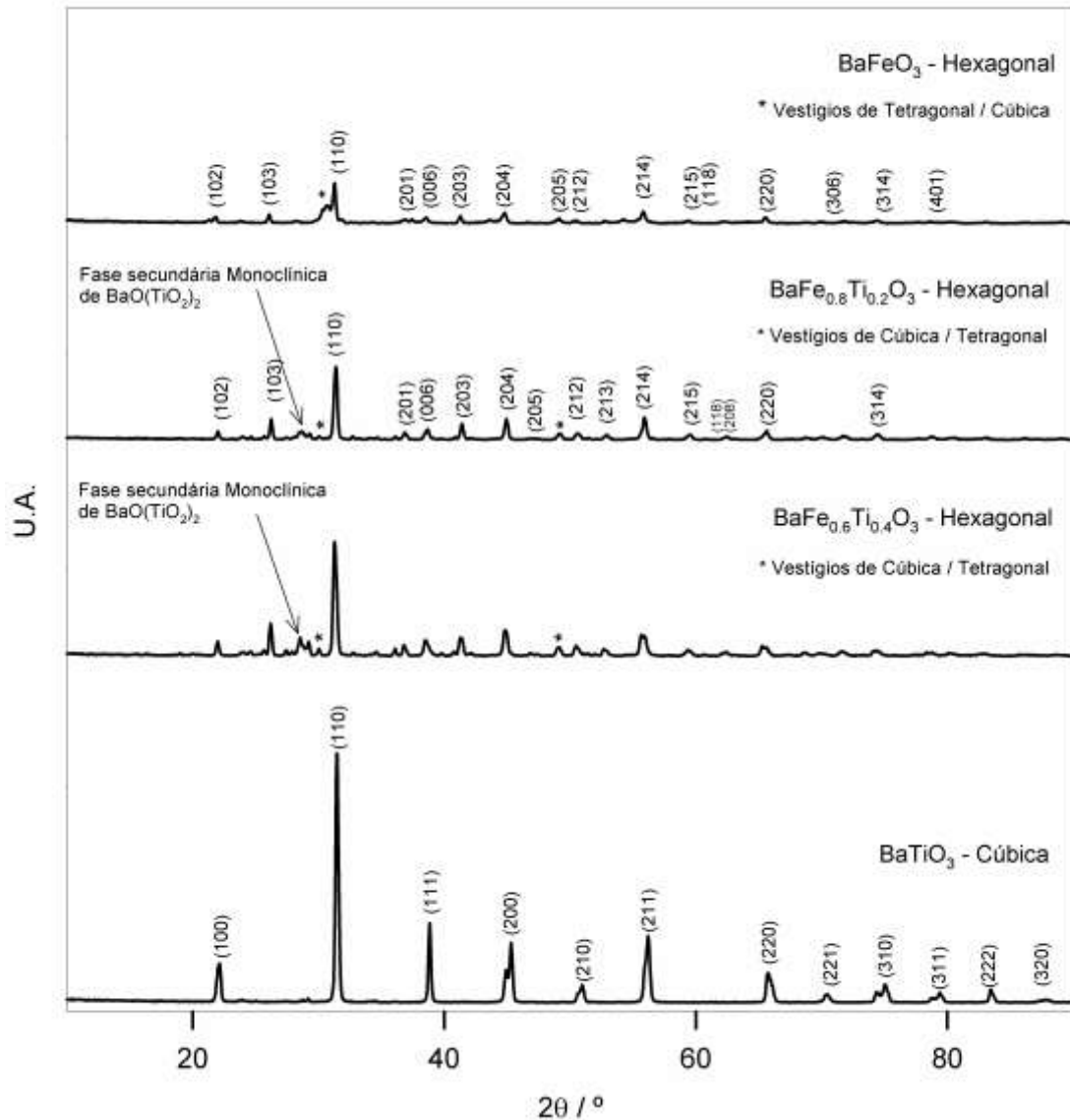
U.A.



**Figura 4.5.**

Difratogramas de RX de FeTiO<sub>3</sub>, pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

Nos difratogramas das perovskites da série  $BaFe_yTi_{1-y}O_3$ , com  $y=0, 0.6, 0.8$  e  $1$  (Fig. 4.6) é possível verificar que as estruturas cristalinas preparadas, com a introdução de titânio em substituição de ferro, mantêm a estrutura hexagonal da “mãe”  $BaFeO_3$ , embora ocorra a formação de uma fase secundária monoclinica de  $BaO(TiO_2)_2$  (PDF#85-0476). As estruturas das perovskites com Ba na posição A e cuja posição B é ocupada por apenas ferro ou mistura de ferro e titânio, apresentam vestígios de outras fases tetragonal e cúbica. De realçar que, para esta família de perovskites a mais cristalina e sem fases secundárias é  $y=0$ . A substituição parcial de Fe por Ti também não altera o volume da célula unitária (Tabela 4.1), embora aumente a dimensão dos cristalitos.



**Figura 4.6.**

Difratogramas de RX relativos às perovskites da série  $BaFe_yTi_{1-y}O_3$ , com  $y= 0; 0.6; 0.8; 1$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130 °C, 4 h.

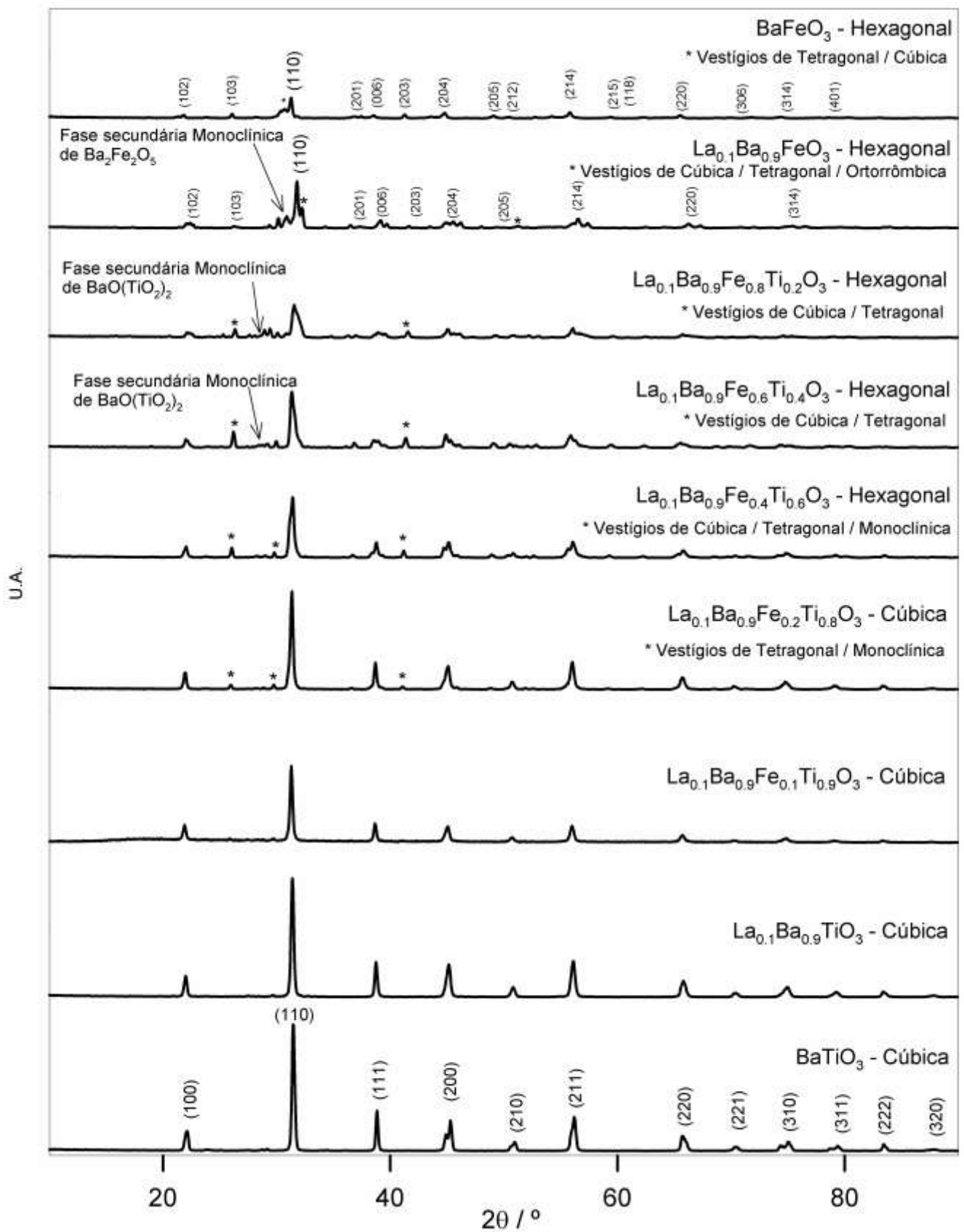
A Fig. 4.7 mostra os difratogramas relativos às perovesquites da série  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 0; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ . As estruturas perovesquíticas com Fe em 20% ou menos na posição B apresentam estrutura cúbica. Contudo, para percentagens em Fe superiores, já não obtemos uma estrutura pura, pois apresenta vestígios de várias estruturas como tetragonal, monoclinica, cúbica e até mesmo ortorrômbica. Aparentemente, para composições em Fe superiores a 20% foi excedido o limite de solubilidade, tendo-se formado outras estruturas, possivelmente perovesquíticas, mas com outras composições. Quando na posição B da série  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}$  o  $\text{Fe} \geq 0.4$ , a estrutura cristalina passa a ser hexagonal (PDF# 23-1024), assemelhando-se à estrutura da mãe  $\text{BaFeO}_3$ . Em relação aos vestígios de outras estruturas, apenas não são verificados para  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$  e  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{TiO}_3$ , as perovesquites que mais se aproximam da estrutura cúbica da perovesquite “mãe”  $\text{BaTiO}_3$  (PDF#74-1964), também ela cúbica e sem vestígios de outras estruturas. O mesmo acontece para  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{FeO}_3$ , aproximando-se assim da estrutura da perovesquite “mãe”  $\text{BaFeO}_3$  (PDF#23-1023). A fase vestigial ortorrômbica em  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{FeO}_3$  deve-se à introdução do elemento La na posição A de  $\text{BaFeO}_3$ . Além dessas fases vestigiais ainda foi possível verificar a presença de uma fase secundária monoclinica de  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (PDF#43-0256). Também as perovesquites  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  e  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  possuem a fase secundária monoclinica  $\text{BaO}(\text{TiO}_2)_2$  (PDF#85-0476).

O aparecimento da fase secundária monoclinica  $\text{BaO}(\text{TiO}_2)_2$  pode ser a explicação para a deficiência em Ba apresentada pelos compostos  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  e  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{FeO}_3$ , em que a análise EDS apresenta uma razão atômica La/Ba de 0.2/0.8 em vez da razão 0.1/0.9 prevista. A mesma análise também indica, nestes e noutros casos, uma deficiência em Fe.

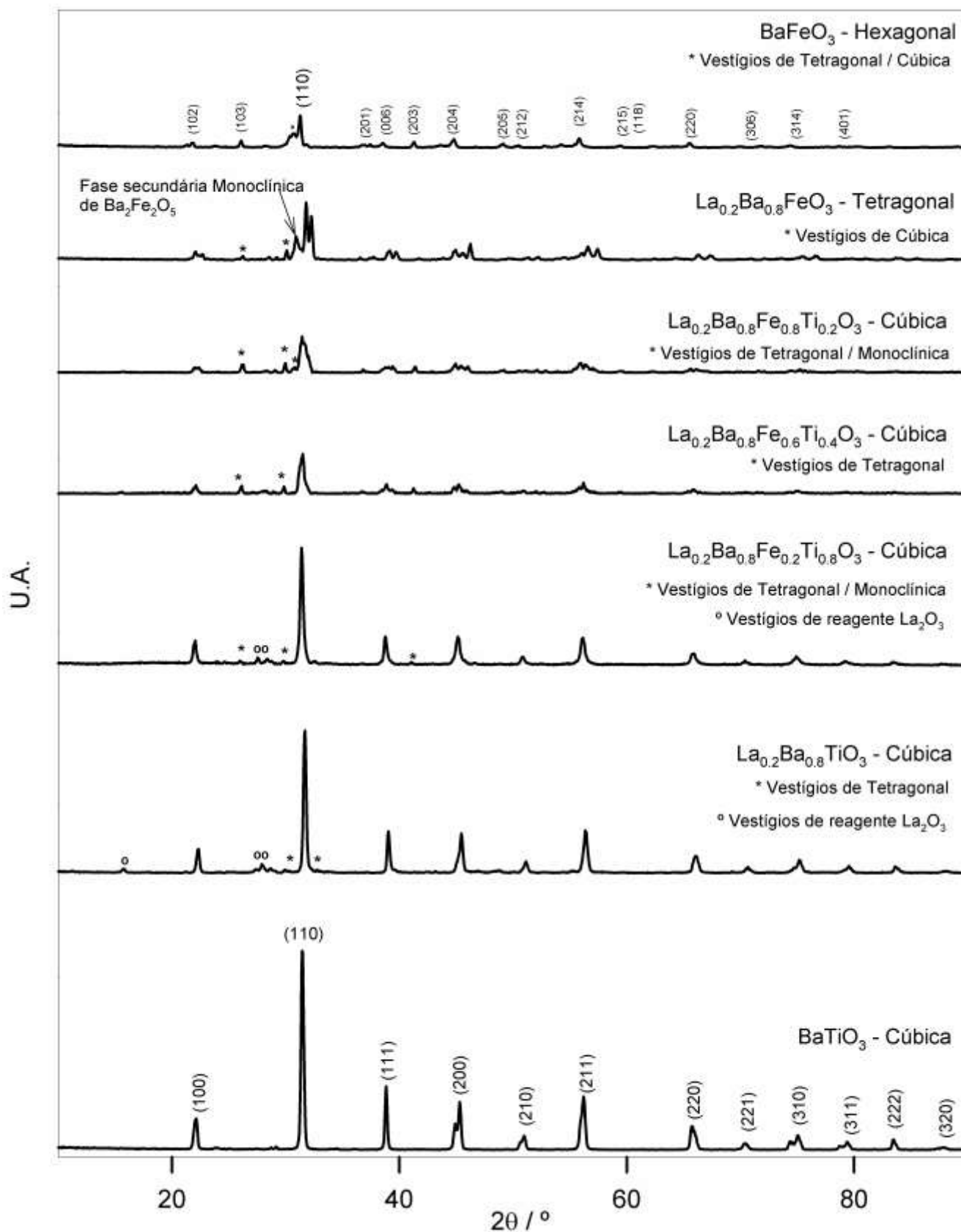
Os difratogramas relativos às perovesquites da série  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 0; 0.2; 0.6; 0.8; 1$ , são apresentados na Fig. 4.8. É possível verificar que para  $y=1$  a estrutura é tetragonal (PDF#23-1023) enquanto que para as restantes a estrutura é cúbica (PDF#74-1964). Efetivamente, é possível verificar uma zona para  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$  onde predomina a estrutura tetragonal (Fig. 4.15). Para  $y=0$  e 0.2, verifica-se a presença de vestígios de reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$ , bem como para  $y=1$  a formação de uma fase secundária monoclinica de  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (PDF#43-0256). Esta fase secundária, apesar de só ter sido detetada para  $y=1$ , a existir noutros pós desta série, apesar de não detetada, poderia explicar a deficiência em Ba e Fe apresentada por EDS para esta série.

A Fig 4.9 mostra os difratogramas dos pós de perovesquites da série  $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 0; 0.3; 0.6; 0.8; 1$ . As perovesquites sintetizadas com  $y$  entre 0 e 0.8 apresentam a estrutura cúbica da  $\text{BaTiO}_3$  (PDF#74-1964), assemelhando-se mais uma vez à “mãe”. Contudo apresentam vestígios de monoclinica para maiores percentagens de Ti, talvez pela interação do La com o Ti, uma vez que  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  é monoclinica. Mais uma vez,  $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{FeO}_3$  apresenta estrutura tetragonal com vestígios de hexagonal e cúbica assemelhando-se a  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeO}_3$ , mas com

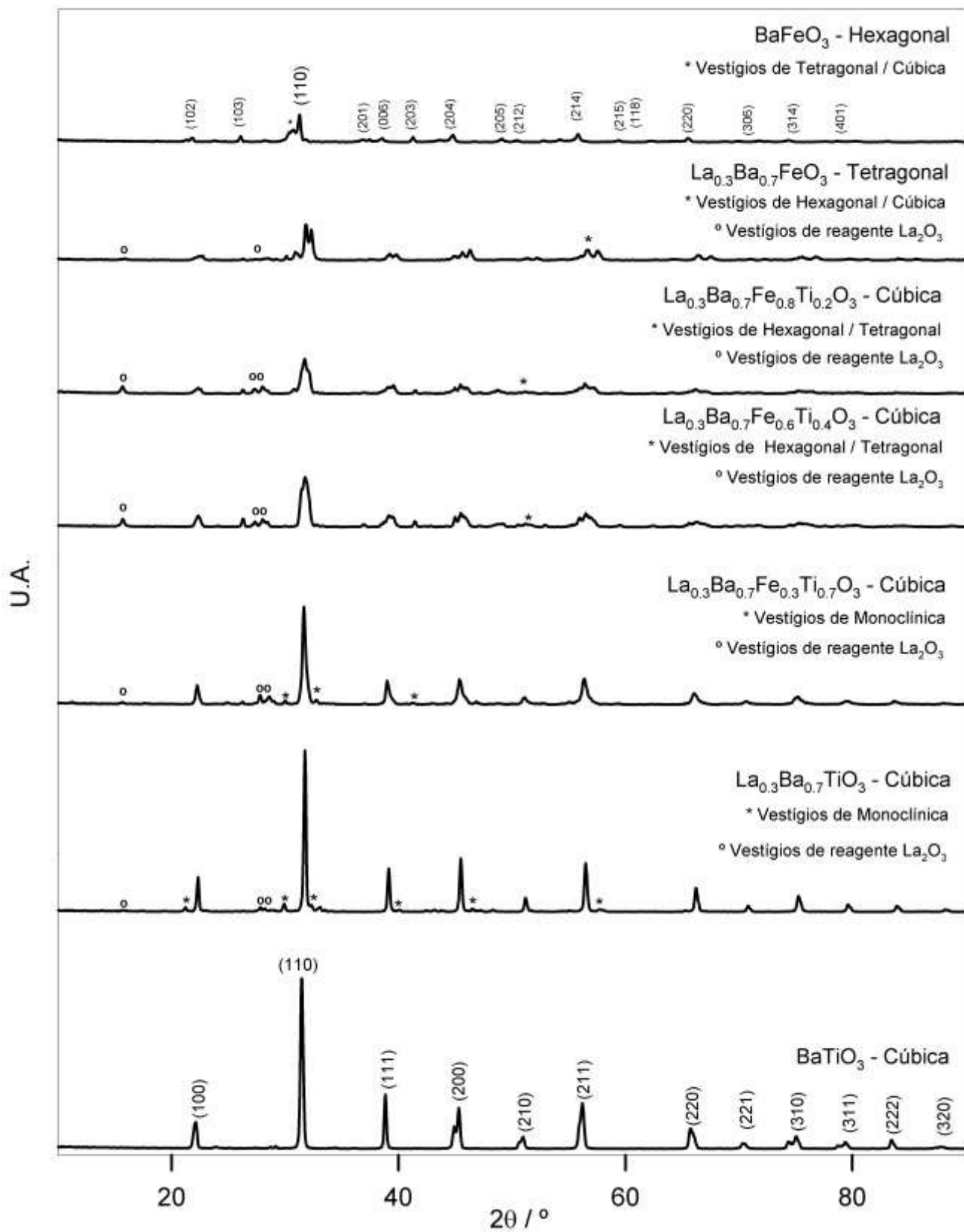
vestígios de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A introdução de La na posição A em 30% conduziu ao aparecimento de vestígios de reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$  em todas as perovskites desta série.



**Figura 4.7.** Difratogramas de RX relativos às perovskites da série  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0.4; 0.2; 0.1; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC),  $1130^\circ\text{C}$ , 4 h.



**Figura 4.8.** Difrátogramas de RX relativos às perovskites da série  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0.2; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC),  $1130^\circ\text{C}$ , 4 h.



**Figura 4.9.** Difratomogramas de RX relativos às perovskites da série La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>, com y= 1; 0.8; 0.6; 0.3; 0, sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

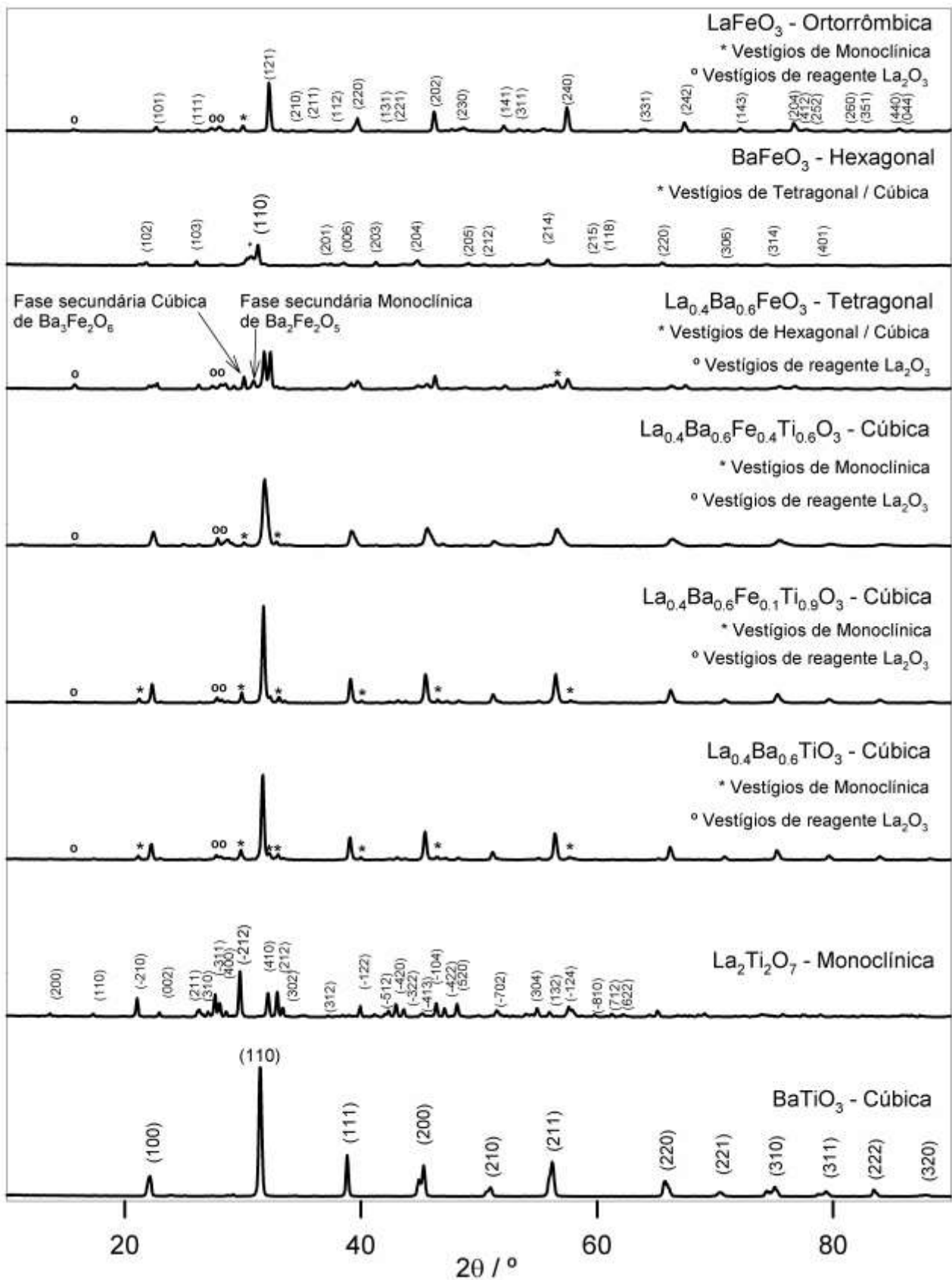
A Fig. 4.10 contém os difratogramas obtidos para a série  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$  de perovskites, com  $y = 0; 0.1; 0.4; 1$ . Nesta figura estão também os difratogramas das perovskites “mãe”  $\text{LaFeO}_3$ , ortorrômbica (PDF# 37-1493) e  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (PDF#28-0517) para comparação, pois a posição A da estrutura perovskítica já contém uma quantidade significativa do elemento La, ou seja, 40%. As perovskites desta série com  $y \leq 0.4$  apresentam estrutura cúbica (PDF#74-1964), mas com vestígios de monoclinica. Mais uma vez a introdução de La na posição A conduziu ao aparecimento de vestígios de reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$  em todas as perovskites da série com 40% de La. Na ausência de Ti a estrutura cristalina é tetragonal, com vestígios de hexagonal e cúbica, à semelhança de  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeO}_3$  e  $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{FeO}_3$ . A diferença reside no aparecimento de duas fases secundárias,  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  monoclinica (PDF#39-1296) e  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  cúbica (PDF#25-1477). O aparecimento destas fases conduz à deficiência em Fe nos resultados da análise por EDS, e no caso da  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{FeO}_3$  à deficiência em Ba.

Em relação aos difratogramas da série  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 0; 0.2; 0.5; 0.6; 0.8; 1$  (Fig. 4.11), verifica-se que para  $y \leq 0.8$  a estrutura cristalina se mantém cúbica, embora para  $y \leq 0.6$  haja vestígios de estrutura monoclinica. Todas as perovskites desta série apresentam vestígios de reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Nesta série, à medida que se substitui o Ti por Fe há um claro aumento da razão La/Ba, que varia desde 0.80, para  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ , até 1.95 para  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$ .

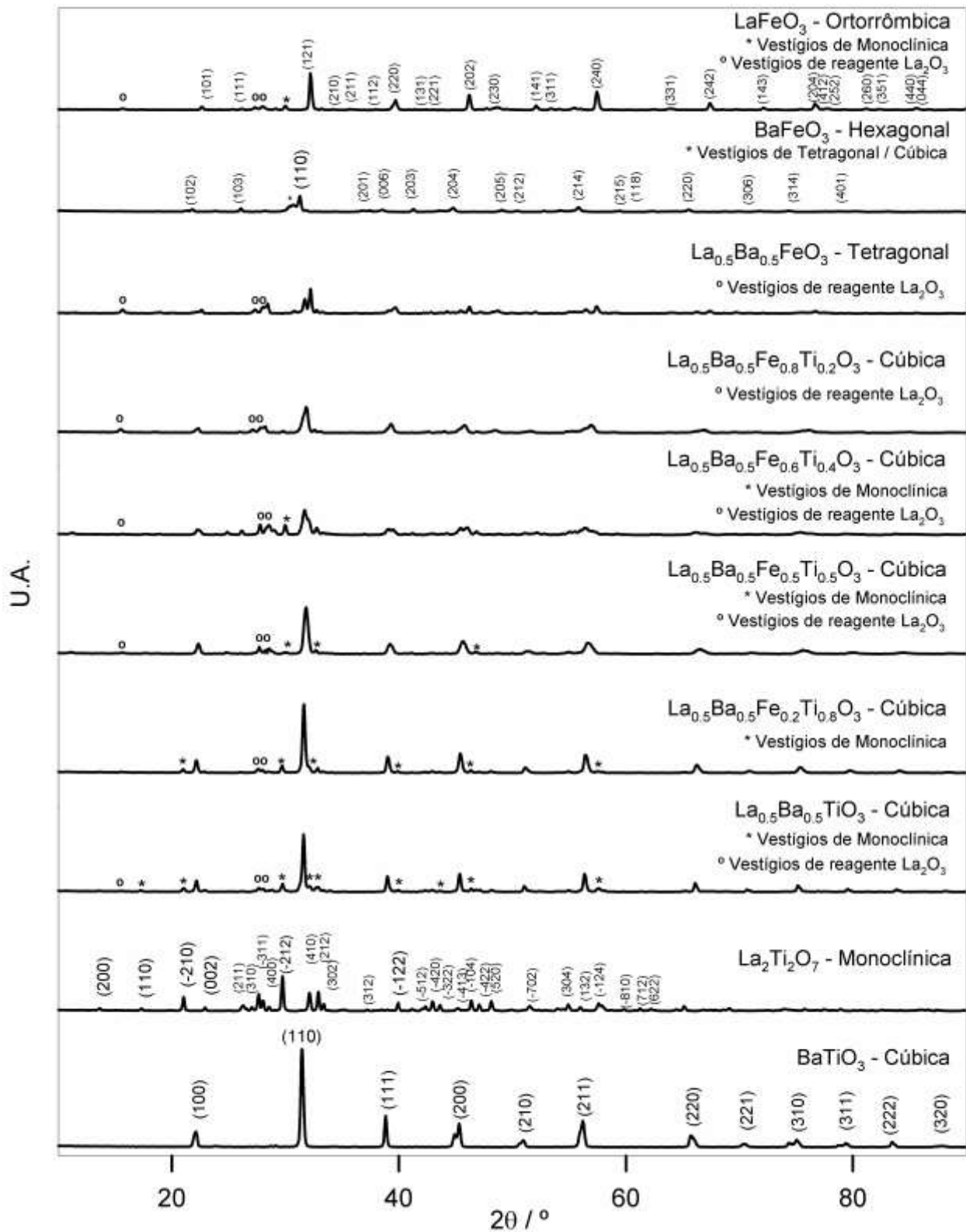
Na Fig. 4.12 encontram-se os difratogramas das perovskites da série  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 0; 0.6; 0.8; 1$ . Para  $y = 0$  e 0.6, a estrutura cristalina é cúbica (PDF#74-1964), enquanto que para  $y = 0.8$  e 1 a estrutura é ortorrômbica como a estrutura da perovskite “mãe” mais próxima (PDF#37-1493). Todas as amostras apresentam vestígios de estrutura monoclinica. Os vestígios de reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$  continuam a ser constantes, apresentando picos muito intensos no difratograma relativo a  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{FeO}_3$ . Este facto é bastante estranho, pois é para esta composição que a razão La/Ba é maior, sendo dupla da esperada. Também aqui, a determinação da composição por EDS mostra um claro aumento da razão La/Ba quando se substitui Ti por Fe.

Nos difratogramas relativos às perovskites da série  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 0; 0.6; 0.8; 1$  (Fig. 4.13) observa-se que para  $y = 0$  a estrutura é monoclinica (PDF#28-0517), sendo as restantes estruturas ortorrômbicas. Assim, podemos constatar que nesta série há sobretudo semelhanças com as perovskites “mãe”  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinica e  $\text{LaFeO}_3$  ortorrômbica. Todas as perovskites dessa série apresentam vestígios de reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Também nesta série, na ausência de Fe a razão La/Ba é inferior à prevista, aumentando o valor dessa razão com a substituição de Ti por Fe. Quando a substituição é total, para  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$ , a razão La/Ba vem superior à prevista. Deste modo, a constante deficiência em Fe e o modo como varia a razão La/Ba pode ser uma indicação da formação simultânea de fase vestigial de  $\text{BaFeO}_3$  hexagonal.

U.A.

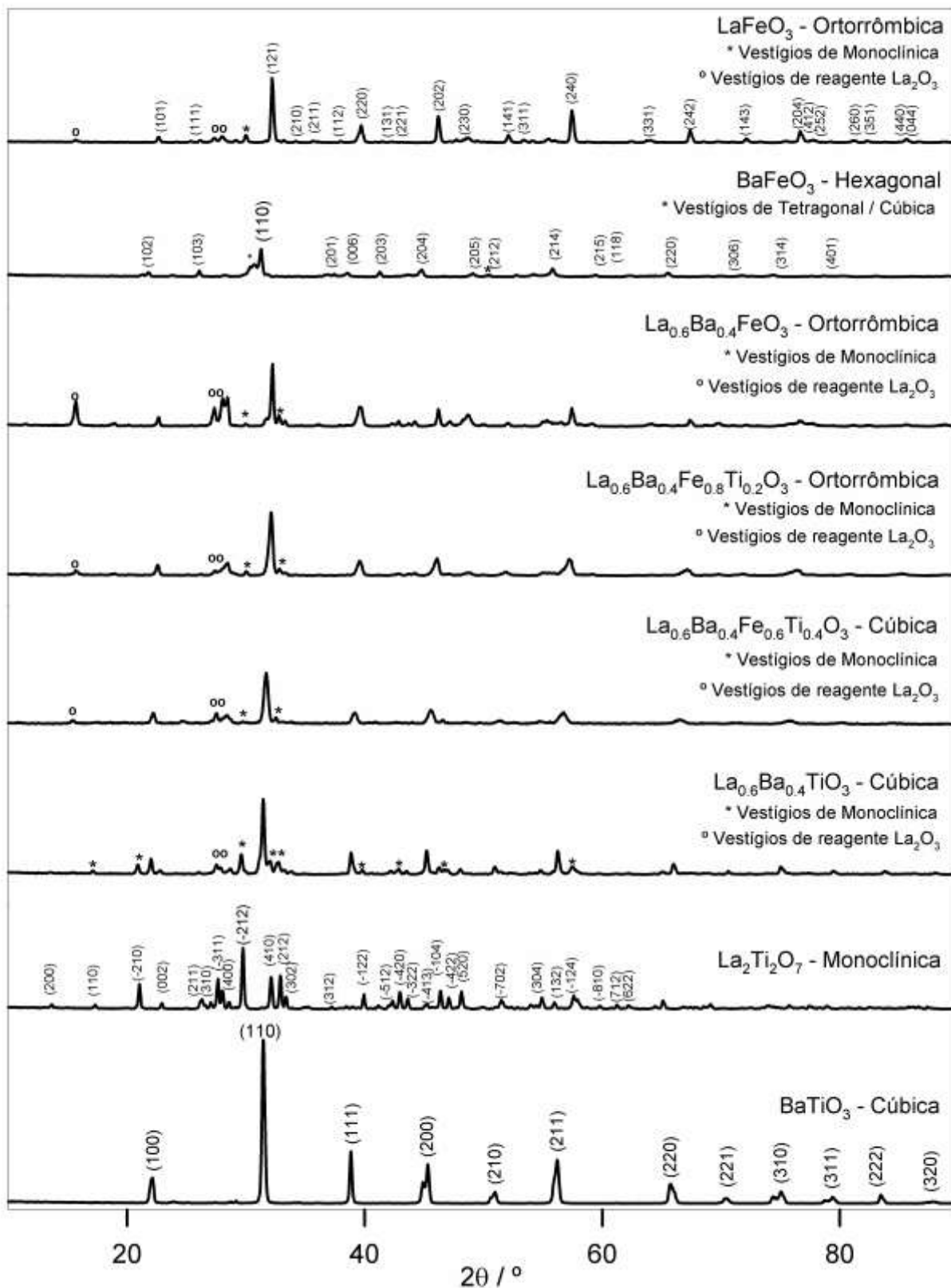


**Figura 4.10.** Difratogramas de RX relativos às perovskites da série La<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>, com y = 1; 0.4; 0.1; 0, sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.



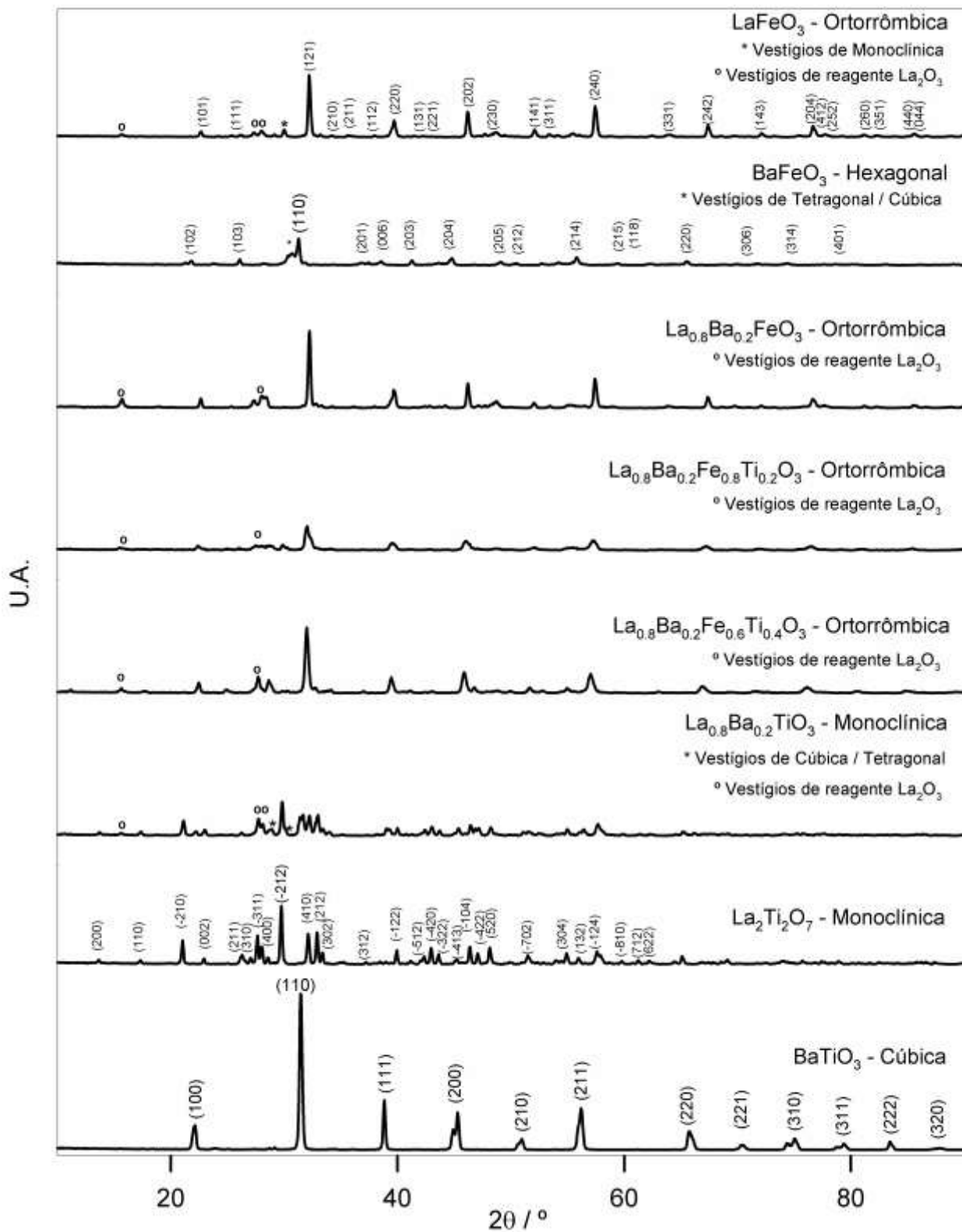
**Figura 4.11.** Difrátogramas de RX relativos às perovskites da série La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>, com y = 1; 0.8; 0.6; 0.5; 0.2; 0, sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

U.A.

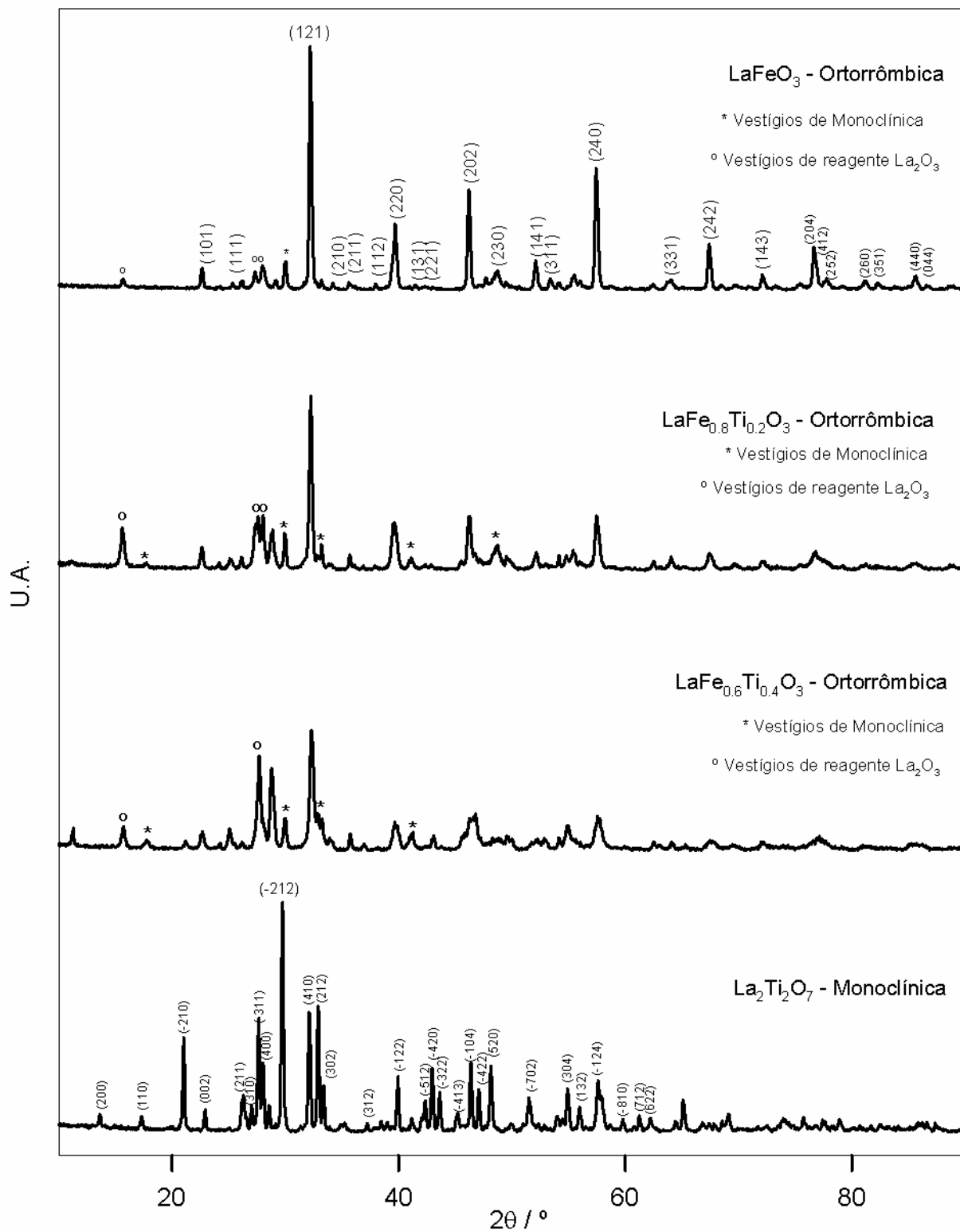


**Figura 4.12.**

Difratogramas de RX relativos às perovskites da série  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y = 1; 0.8; 0.6; 0$ , sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.



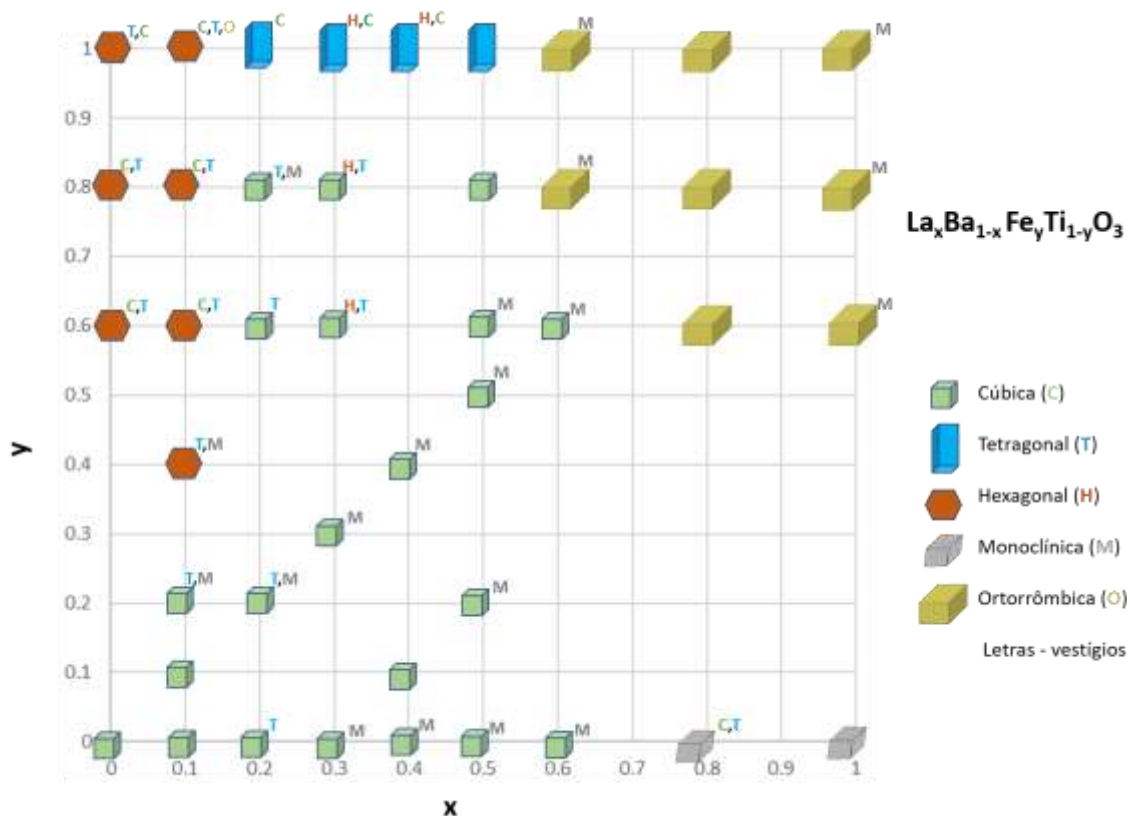
**Figura 4.13.** Difratogramas de RX relativos às perovskites da série La<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Fe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>, com y = 1; 0.8; 0.6; 0, sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.



**Figura 4.14.** Difratogramas de RX relativos às perovskites da série LaFe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>, com y = 1; 0.8; 0.6; 0, sintetizadas pelo Método Cerâmico (MC), 1130°C, 4 h.

Finalmente, os difratogramas relativos às perovskites da série  $\text{LaFe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $y=0; 0.6; 0.8; 1$ , são apresentados na Fig. 4.14. À exceção de  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  monoclinica, todas as perovskites desta série são ortorrômbricas, assemelhando-se a  $\text{LaFeO}_3$ . Mas é importante realçar que todas elas, incluindo  $\text{LaFeO}_3$ , apresentam vestígios de estrutura monoclinica e do reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Os dados contidos nas Figs. 4.1 a 4.14 sobre a estrutura cristalina dominante e as secundárias observadas para cada um dos pós perovskíticos preparados estão apresentados de uma forma mais sistemática na Fig. 4.15. Com base nesta figura, concluiu-se que a maioria das perovskites preparadas não corresponde a uma fase pura, mas a uma mistura de fases. De realçar que não era objetivo deste trabalho estudar limites de solubilidade. É possível verificar que, para composições semelhantes à da perovskite “mãe” mais próxima, há uma tendência para que a estrutura predominante seja a dessa “mãe”, que varia com  $(x,y)$  do seguinte modo:  $(0,0)$  cúbica;  $(1,0)$  monoclinica;  $(1,1)$  ortorrômbrica;  $(0,1)$  hexagonal; e para  $y=1$  e  $0.2 < x < 0.6$  tetragonal.



**Figura 4.15.**

Análise geral das estruturas cristalinas obtidas nas perovskites sintetizadas pelo método cerâmico.


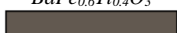


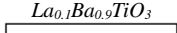
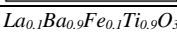
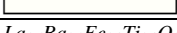

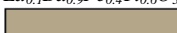
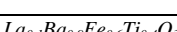



Os dados de DRX contidos nas Figs 4.1 a 4.14 para a família de perovskites  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$  estão apresentados para os diferentes valores de  $x$ . Para complementar a informação contida na Fig. 4.15, esses mesmos dados de DRX estão apresentados nos Apêndices 4 a 8 ordenados por valores constante de  $y$ , e no Apêndice 9 é possível comparar a introdução simultânea de La e Fe

nas mesmas proporções, ou seja,  $x=y$ . A observação dos referidos Apêndices e da Fig. 4.15 permite retirar as seguintes conclusões:

- $y=0$ , série  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ : À exceção de  $x=0,8$  e  $1$ , que apresentam estrutura monoclinica, todas as outras perovskites preparadas que possuem apenas Ti na posição B da perovskite são de estrutura cúbica, a maior parte com vestígios de estrutura monoclinica e de reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $0,6 \geq x \geq 0,2$ ). Esta constância da estrutura cúbica deve estar relacionada com o menor tamanho do ião Ti, que se “acomoda” bem na estrutura. Apenas quando a razão La/Ba é maior se observa uma distorção na rede cristalina, provocada pelas diferenças relativas dos raios iônicos, i.e,  $r_{\text{La}}-r_{\text{Ti}} > r_{\text{Ba}}-r_{\text{Ti}}$ . A existência de vestígios do reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$  também é sinal da dificuldade do ião lantânio em se incorporar na rede cristalina.
- $y=0,1, 0,2$  e  $0,3$ , séries  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$  e  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_3$ : Todas estas perovskites apresentam estrutura cristalina cúbica, com vestígios de tetragonal para valores de  $x$  menores e de monoclinica para valores de  $x$  superiores.
- $y=0,4$  e  $0,5$ , séries  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_3$  e  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ : Apesar de terem sido preparados poucos pós para estas séries, parece começar a desenhar-se uma tendência, que é uma distorção para estrutura hexagonal se a razão iônica Fe/La é elevada, e uma manutenção da estrutura cúbica quando essa razão é menor. Mais uma vez, para  $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ , onde a razão é unitária, começa a observar-se vestígios do reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$ .
- $y=0,6$  e  $0,8$ , séries  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_3$  e  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ : A tendência referida no ponto anterior é agora mais evidente, pois para razões Fe/La superiores a estrutura predominante é a hexagonal, para razões intermédias há manutenção da estrutura cúbica ideal, e para razões inferiores a estrutura predominante é a ortorrômbica. Para a série  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ , as três perovskites mais próximas estequiometricamente de  $\text{LaFeO}_3$  apresentam estrutura ortorrômbica com vestígios de reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$ .
- $y=1$ , série  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$ : A não existência de titânio nesta série vai levar a uma alteração do que se observou para os casos anteriores. Assim, para razões Fe/La superiores a estrutura predominante é a hexagonal e para razões inferiores a estrutura predominante é a ortorrômbica, tal como visto anteriormente. Contudo, para razões intermédias observa-se a formação de uma estrutura cristalina tetragonal. Também aqui se verifica a existência do reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$  para  $x \geq 0,3$ . Para  $x=0,1$ , a estrutura hexagonal coexiste com uma fase secundária de  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  e vestígios de outras fases.

De uma forma geral, nas composições mais próximas de  $\text{LaFeO}_3$  existe uma tendência para formar estrutura ortorrômbica, ainda que a maior parte delas tenha vestígios de estrutura monoclinica. Por outro lado, também  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  é a única monoclinica pura, que com a introdução de  $0,2$  de Ba passa a apresentar vestígios de cúbica e tetragonal. A estrutura cúbica está relacionada com a  $\text{BaTiO}_3$ , embora se estenda para valores de  $x=0,6$  e  $y=0,8$ . Na zona  $0 \leq x \leq 0,3$  e  $0,4 \leq y \leq 1$  predomina a estrutura hexagonal, sendo que para  $y=1$  e  $0 \leq x \leq 0,5$  a estrutura predominante na maioria dos casos é a tetragonal.

**Tabela 4.1.** Propriedades físicas dos pós de Perovskite preparados por diferentes condições experimentais.

Perovskite/ Cor do pó	Método de síntese	T <sub>calcinação</sub> / °C tempo / h	Dimensão dos cristalitos/nm	Célula Unitária**	Parâmetro de Malha/ Å**	DRX PDF# cartão de comparação	Composição Exp. (EDS)	La:Ba Teor./Exp.	Fe:Ti Teor./Exp.
BaTiO <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	55.16	Cúbica	a=4.007	74-1964	Ba <sub>0,85</sub> Ti <sub>1,00</sub> O <sub>3,15</sub> Ba <sub>0,92</sub> Ti <sub>1,08</sub>	-	-
		900 3+3	55.76	Cúbica	a=4.014	74-1964	Ba <sub>1,00</sub> Ti <sub>1,05</sub> O <sub>2,94</sub> Ba <sub>0,98</sub> Ti <sub>1,02</sub>	-	-
	PC*	1130 2	59.28	Cúbica	a = 3.999	74-1964	Ba <sub>0,87</sub> Ti <sub>1,26</sub> O <sub>2,87</sub> Ba <sub>0,82</sub> Ti <sub>1,18</sub>	-	-
BaFe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	46.60	Hexagonal	a= 5.702 c=14.000	23-1024	Ba <sub>1,10</sub> Fe <sub>0,36</sub> Ti <sub>0,70</sub> O <sub>2,84</sub> Ba <sub>1,02</sub> Fe <sub>0,33</sub> Ti <sub>0,65</sub>	-	1.5/0.51
BaFe <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	49.93	Hexagonal	a=5.690 c=13.984	23-1024	Ba <sub>1,18</sub> Fe <sub>0,64</sub> Ti <sub>0,37</sub> O <sub>2,81</sub> Ba <sub>1,07</sub> Fe <sub>0,59</sub> Ti <sub>0,34</sub>	-	4/1.72
BaFeO <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	36.37	Hexagonal	a=5.673 c=14.039	23-1024	Ba <sub>1,14</sub> Fe <sub>1,07</sub> O <sub>2,79</sub> Ba <sub>1,03</sub> Fe <sub>1,09</sub>	-	-
		1200 4	53.56	Hexagonal	a=5.684 c=13.970	23-1024	Ba <sub>0,91</sub> Fe <sub>1,03</sub> O <sub>3,09</sub> Ba <sub>0,95</sub> Fe <sub>1,05</sub>	-	-
	PC*	900 3+3	19.87	Cúbica	a=4.005	14-0180	Ba <sub>1,04</sub> Fe <sub>1,02</sub> O <sub>2,96</sub> Ba <sub>1,02</sub> Fe <sub>0,98</sub>	-	-
La <sub>0,1</sub> Ba <sub>0,9</sub> TiO <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	55.12	Cúbica	a=4.009	74-1964	La <sub>0,08</sub> Ba <sub>0,83</sub> Ti <sub>1,06</sub> O <sub>3,04</sub> La <sub>0,08</sub> Ba <sub>0,84</sub> Ti <sub>1,08</sub>	0.11/0.10	-
La <sub>0,1</sub> Ba <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,9</sub> O <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	59.03	Cúbica	a=4.011	74-1964	La <sub>0,08</sub> Ba <sub>0,77</sub> Fe <sub>0,02</sub> Ti <sub>0,95</sub> O <sub>3,20</sub> La <sub>0,09</sub> Ba <sub>0,85</sub> Fe <sub>0,02</sub> Ti <sub>1,04</sub>	0.11/0.09	0.11/0.02
La <sub>0,1</sub> Ba <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	56.42	Cúbica	a=4.012	74-1964	La <sub>0,11</sub> Ba <sub>0,86</sub> Fe <sub>0,08</sub> Ti <sub>1,01</sub> O <sub>2,94</sub> La <sub>0,10</sub> Ba <sub>0,84</sub> Fe <sub>0,08</sub> Ti <sub>0,99</sub>	0.11/0.13	0.25/0.08
La <sub>0,1</sub> Ba <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	36.36	Hexagonal	a = 5.670 c = 14.030	23-1024	La <sub>0,11</sub> Ba <sub>0,84</sub> Fe <sub>0,24</sub> Ti <sub>0,89</sub> O <sub>2,92</sub> La <sub>0,11</sub> Ba <sub>0,81</sub> Fe <sub>0,23</sub> Ti <sub>0,86</sub>	0.11/0.13	0.67/0.27
La <sub>0,1</sub> Ba <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	38.66	Hexagonal	a= 5.698 c=14.004	23-1024	La <sub>0,14</sub> Ba <sub>0,94</sub> Fe <sub>0,43</sub> Ti <sub>0,71</sub> O <sub>2,80</sub> La <sub>0,13</sub> Ba <sub>0,85</sub> Fe <sub>0,39</sub> Ti <sub>0,64</sub>	0.11/0.12	1.5/0.61
La <sub>0,1</sub> Ba <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	22.77	Hexagonal	a=5.672 c=13.944	23-1024	La <sub>0,21</sub> Ba <sub>1,00</sub> Fe <sub>0,55</sub> Ti <sub>0,45</sub> O <sub>2,81</sub> La <sub>0,19</sub> Ba <sub>0,91</sub> Fe <sub>0,51</sub> Ti <sub>0,39</sub>	0.11/0.21	4/1.28
La <sub>0,1</sub> Ba <sub>0,9</sub> FeO <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	53.87	Hexagonal	a=5.648 c=13.849	23-1024	La <sub>0,18</sub> Ba <sub>0,94</sub> Fe <sub>1,01</sub> O <sub>2,86</sub> La <sub>0,17</sub> Ba <sub>0,88</sub> Fe <sub>0,95</sub>	0.11/0.19	-
La <sub>0,2</sub> Ba <sub>0,8</sub> TiO <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	55.28	Cúbica	a=3.997	74-1964	La <sub>0,23</sub> Ba <sub>0,63</sub> Ti <sub>0,94</sub> O <sub>3,20</sub> La <sub>0,26</sub> Ba <sub>0,70</sub> Ti <sub>1,04</sub>	0.25/0.36	-
La <sub>0,2</sub> Ba <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub> 	Cerâmico	1130 4	52.18	Cúbica	a=4.010	74-1964	La <sub>0,16</sub> Ba <sub>0,70</sub> Fe <sub>0,06</sub> Ti <sub>0,84</sub> O <sub>3,24</sub> La <sub>0,18</sub> Ba <sub>0,80</sub> Fe <sub>0,07</sub> Ti <sub>0,95</sub>	0.25/0.23	0.25/0.07

**Tabela 4.1.** (continuação)

$La_{0,2}Ba_{0,8}Fe_{0,6}Ti_{0,4}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	53.35	Cúbica	$a=4.068$	14-0180	$La_{0,28}Ba_{0,73}Fe_{0,35}Ti_{0,72}O_{2.92}$ $La_{0,27}Ba_{0,70}Fe_{0,34}Ti_{0,69}$	0.25/0.38	1.5/0.49
$La_{0,2}Ba_{0,8}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	24.86	Cúbica	$a=4.000$	14-0180	$La_{0,33}Ba_{0,65}Fe_{0,57}Ti_{0,45}O_{3.01}$ $La_{0,33}Ba_{0,65}Fe_{0,57}Ti_{0,45}$	0.25/0.51	4/1.27
$La_{0,2}Ba_{0,8}FeO_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	58.40	Tetragonal	$a=3.963$ $c=4.022$	23-1023	$La_{0,40}Ba_{0,77}Fe_{1,03}O_{2.80}$ $La_{0,36}Ba_{0,708}Fe_{0,94}$	0.25/0.51	-
$La_{0,3}Ba_{0,7}TiO_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	69.47	Cúbica	$a=3.989$	74-1964	$La_{0,23}Ba_{0,66}Ti_{1,07}O_{3.03}$ $La_{0,24}Ba_{0,67}Ti_{1,09}$	0.43/0.35	-
$La_{0,3}Ba_{0,7}Fe_{0,3}Ti_{0,7}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	47.81	Cúbica	$a=3.997$	74-1964	$La_{0,26}Ba_{0,60}Fe_{0,10}Ti_{0,77}O_{3.27}$ $La_{0,30}Ba_{0,70}Fe_{0,11}Ti_{0,89}$	0.43/0.43	0.43/0.13
$La_{0,3}Ba_{0,7}Fe_{0,6}Ti_{0,4}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	19.73	Cúbica	$a=3.993$	14-0180	$La_{0,34}Ba_{0,66}Fe_{0,41}Ti_{0,56}O_{3.03}$ $La_{0,35}Ba_{0,67}Fe_{0,42}Ti_{0,57}$	0.43/0.52	1.5/0.73
$La_{0,3}Ba_{0,7}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	19.53	Cúbica	$a=3.996$	14-0180	$La_{0,40}Ba_{0,62}Fe_{0,60}Ti_{0,25}O_{3.08}$ $La_{0,42}Ba_{0,65}Fe_{0,63}Ti_{0,31}$	0.43/0.64	4/2.07
$La_{0,3}Ba_{0,7}FeO_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	37.79	Tetragonal	$a=3.942$ $c=4.043$	23-1023	$La_{0,43}Ba_{0,61}Fe_{1,03}O_{2.94}$ $La_{0,41}Ba_{0,59}Fe_{1,00}$	0.43/0.70	-
$La_{0,4}Ba_{0,6}TiO_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	61.94	Cúbica	$a=3.990$	74-1964	$La_{0,33}Ba_{0,55}Ti_{1,07}O_{3.06}$ $La_{0,34}Ba_{0,57}Ti_{1,10}$	0.67/0.60	-
$La_{0,4}Ba_{0,6}Fe_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	67.65	Cúbica	$a=3.990$	74-1964	$La_{0,31}Ba_{0,51}Fe_{0,04}Ti_{1,00}O_{3.14}$ $La_{0,34}Ba_{0,55}Fe_{0,04}Ti_{1,07}$	0.67/0.61	1.11/0.04
$La_{0,4}Ba_{0,6}Fe_{0,4}Ti_{0,6}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	34.24	Cúbica	$a=3.987$	74-1964	$La_{0,35}Ba_{0,50}Fe_{0,17}Ti_{0,68}O_{3.31}$ $La_{0,41}Ba_{0,59}Fe_{0,20}Ti_{0,80}$	0.67/0.70	0.67/0.25
$La_{0,4}Ba_{0,6}FeO_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	54.60	Tetragonal	$a=3.949$ $c=4.000$	23-1023	$La_{0,66}Ba_{0,44}Fe_{0,84}O_{3.07}$ $La_{0,68}Ba_{0,43}Fe_{0,87}$	0.67/1.50	-
$La_{0,5}Ba_{0,5}TiO_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	66.03	Cúbica	$a=3.994$	74-1964	$La_{0,40}Ba_{0,50}Ti_{1,06}O_{3.05}$ $La_{0,41}Ba_{0,51}Ti_{1,08}$	1/0.8	-
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	58.96	Cúbica	$a=3.986$	74-1964	$La_{0,45}Ba_{0,52}Fe_{0,12}Ti_{0,93}O_{2.98}$ $La_{0,45}Ba_{0,51}Fe_{0,12}Ti_{0,92}$	1/0.87	0.25/0.13
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	33.84	Cúbica	$a=3.978$	74-1964	$La_{0,49}Ba_{0,49}Fe_{0,33}Ti_{0,64}O_{3.05}$ $La_{0,50}Ba_{0,50}Fe_{0,34}Ti_{0,66}$	1/1	1/0.52
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,6}Ti_{0,4}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	24.05	Cúbica	$a=3.993$	14-0180	$La_{0,55}Ba_{0,43}Fe_{0,33}Ti_{0,62}O_{3.07}$ $La_{0,57}Ba_{0,45}Fe_{0,34}Ti_{0,64}$	1/1.28	1.5/0.53
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	29.33	Cúbica	$a=3.971$	14-0180	$La_{0,59}Ba_{0,42}Fe_{0,63}Ti_{0,32}O_{3.04}$ $La_{0,60}Ba_{0,43}Fe_{0,64}Ti_{0,33}$	1/1.40	4/1.97
$La_{0,5}Ba_{0,5}FeO_3$ [Image]	Cerâmico	1130 4	64.00	Tetragonal	$a=3.955$ $c=4.029$	23-1023	$La_{0,78}Ba_{0,40}Fe_{0,89}O_{2.94}$ $La_{0,75}Ba_{0,39}Fe_{0,86}$	1/1.95	-

**Tabela 4.1.** (continuação)

$La_{0,6}Ba_{0,4}TiO_3$	Cerâmico	1130 4	60.62	Cúbica	$a=4.000$	74-1964	$La_{0,54}Ba_{0,44}Ti_{1,15}O_{2,87}$ $La_{0,50}Ba_{0,42}Ti_{1,08}$	1.5/1.23	-
$La_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,6}Ti_{0,4}O_3$	Cerâmico	1130 4	35.29	Cúbica	$a=3.961$	74-1964	$La_{0,61}Ba_{0,38}Fe_{0,36}Ti_{0,51}O_{3,13}$ $La_{0,65}Ba_{0,41}Fe_{0,39}Ti_{0,54}$	1.5/1.61	1.5/0.71
$La_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_3$	Cerâmico	1130 4	44.42	Ortorrômbica	$a=5.571; b=5.572$ $c=7.881$	74-2203	$La_{0,65}Ba_{0,33}Fe_{0,60}Ti_{0,25}O_{3,17}$ $La_{0,71}Ba_{0,36}Fe_{0,65}Ti_{0,28}$	1.5/1.97	4/2.40
$La_{0,6}Ba_{0,4}FeO_3$	Cerâmico	1130 4	69.73	Ortorrômbica	$a=5.560; b=7.855$ $c=5.552$	88-0641	$La_{0,86}Ba_{0,24}Fe_{0,65}O_{3,25}$ $La_{0,99}Ba_{0,27}Fe_{0,74}$	1.5/3.58	-
$La_{0,8}Ba_{0,2}TiO_3$	Cerâmico	1130 4	66.54	Monoclínica	$a=13.037$ $b=5.565$ $c=7.802$	28-0517	$La_{0,51}Ba_{0,18}Ti_{0,87}O_{3,45}$ $La_{0,66}Ba_{0,23}Ti_{1,12}$	4/2.83	-
$La_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{0,6}Ti_{0,4}O_3$	Cerâmico	1130 4	28.20	Ortorrômbica	$a=5.548; b=7.882$ $c=5.604$	88-0641	$La_{0,69}Ba_{0,19}Fe_{0,37}Ti_{0,45}O_{3,31}$ $La_{0,82}Ba_{0,22}Fe_{0,44}Ti_{0,51}$	4/3.63	1.5/0.86
$La_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_3$	Cerâmico	1130 4	31.10	Ortorrômbica	$a=5.615; b=7.842$ $c=5.548$	37-1493	$La_{0,85}Ba_{0,20}Fe_{0,49}Ti_{0,26}O_{3,19}$ $La_{0,9}Ba_{0,23}Fe_{0,54}Ti_{0,29}$	4/4.25	4/1.88
$La_{0,8}Ba_{0,2}FeO_3$	Cerâmico	1130 4	64.25	Ortorrômbica	$a=5.567; b=7.861$ $c=5.550$	37-1493	$La_{0,96}Ba_{0,14}Fe_{0,84}O_{3,06}$ $La_{0,99}Ba_{0,15}Fe_{0,86}$	4/6.85	-
$La_2Ti_2O_7$	Cerâmico	1130 4	79.05	Monoclínica	$a=13.024$ $b=5.557$ $c=7.825$	28-0517	$La_{1,53}Ti_{2,11}O_{7,36}$ $La_{1,68}Ti_{2,32}$	-	-
	PC*	800 24	32.37	Monoclínica	$a=12.96; b=5.539$ $c=7.812$	28-0517	$La_{1,61}Ti_{1,61}O_{7,78}$ $La_2Ti_2$	-	-
$LaFe_{0,6}Ti_{0,4}O_3$	Cerâmico	1130 4	39.30	Ortorrômbica	$a=5.557; b=5.600$ $c=7.851$	74-2203	$La_{0,84}Fe_{0,34}Ti_{0,43}O_{3,39}$ $La_{1,04}Fe_{0,43}Ti_{0,53}$	-	1.5/0.79
$LaFe_{0,8}Ti_{0,2}O_3$	Cerâmico	1130 4	50.45	Ortorrômbica	$a=5.593; b=5.553$ $c=7.843$	74-2203	$La_{0,89}Fe_{0,40}Ti_{0,20}O_{3,52}$ $La_{1,20}Fe_{0,54}Ti_{0,27}$	-	4/2
$LaFeO_3$	Cerâmico	1130 4	32.15	Ortorrômbica	$a=5.571; b=7.842$ $c=5.560$	37-1493	$La_{0,83}Fe_{0,62}O_{3,55}$ $La_{1,14}Fe_{0,86}$	-	-
$FeTiO_3$	Cerâmico	1130 4	70.74	Ortorrômbica	$a=9.783; b=10.01$ $c=3.745$	43-1011	$Fe_{0,59}Ti_{0,92}O_{3,49}$ $Fe_{0,78}Ti_{1,22}$	-	-
$Ba_2TiO_4$	Cerâmico	1130 4	58.20	Ortorrômbica	$a=7.657$ $b=10.559$ $c=6.132$	38-1481	$Ba_{1,83}Ti_{0,84}O_{4,33}$ $Ba_{2,05}Ti_{0,95}$	-	-
	PC*	900 3+3	68.31	Ortorrômbica	$a=7.686$ $b=10.594$ $c=5.923$	38-1481	$Ba_{1,70}Ti_{0,78}O_{4,52}$ $Ba_{2,05}Ti_{0,95}$	-	-

\*PC – Polimerização de Complexos; \*\*Determinado usando Holland TJB, Redfern SAT. Unicell, programa desenvolvido na Universidade de Cambridge, em 1995. \*\*\* Programa / Software JADE 6 com base de dados.

<sup>a</sup> excesso de titânio; <sup>b</sup> excesso de lantânio; <sup>c</sup> excesso de bário

#### 4.1.2. Propriedades físicas dos pós de perovskite

Os valores da dimensão média dos cristalitos estão apresentados na Tabela 4.1. Esta tabela permite uma boa visualização da alteração deste parâmetro para os casos em que se alteraram as condições de síntese para as perovskites “mãe”. Assim, em relação às alterações das condições experimentais para as perovskites “mãe” já foram tecidos alguns comentários na secção anterior, que podem ser resumidos a:

- O aumento do tempo de aquecimento e/ou da temperatura de calcinação levam a um aumento no tamanho dos cristalitos, provavelmente porque permitem um melhor arranjo dos iões na rede cristalina, fazendo com que a regularidade da estrutura se estenda a um volume maior.
- Para o  $\text{BaTiO}_3$ , em que é possível comparar os métodos de síntese para a mesma temperatura, verifica-se que o método PC conduz a um maior tamanho do cristalito, mesmo com um tempo de calcinação menor. Este facto deve estar relacionado com a maior facilidade de reação pelo método PC face à reação via estado sólido do MC.

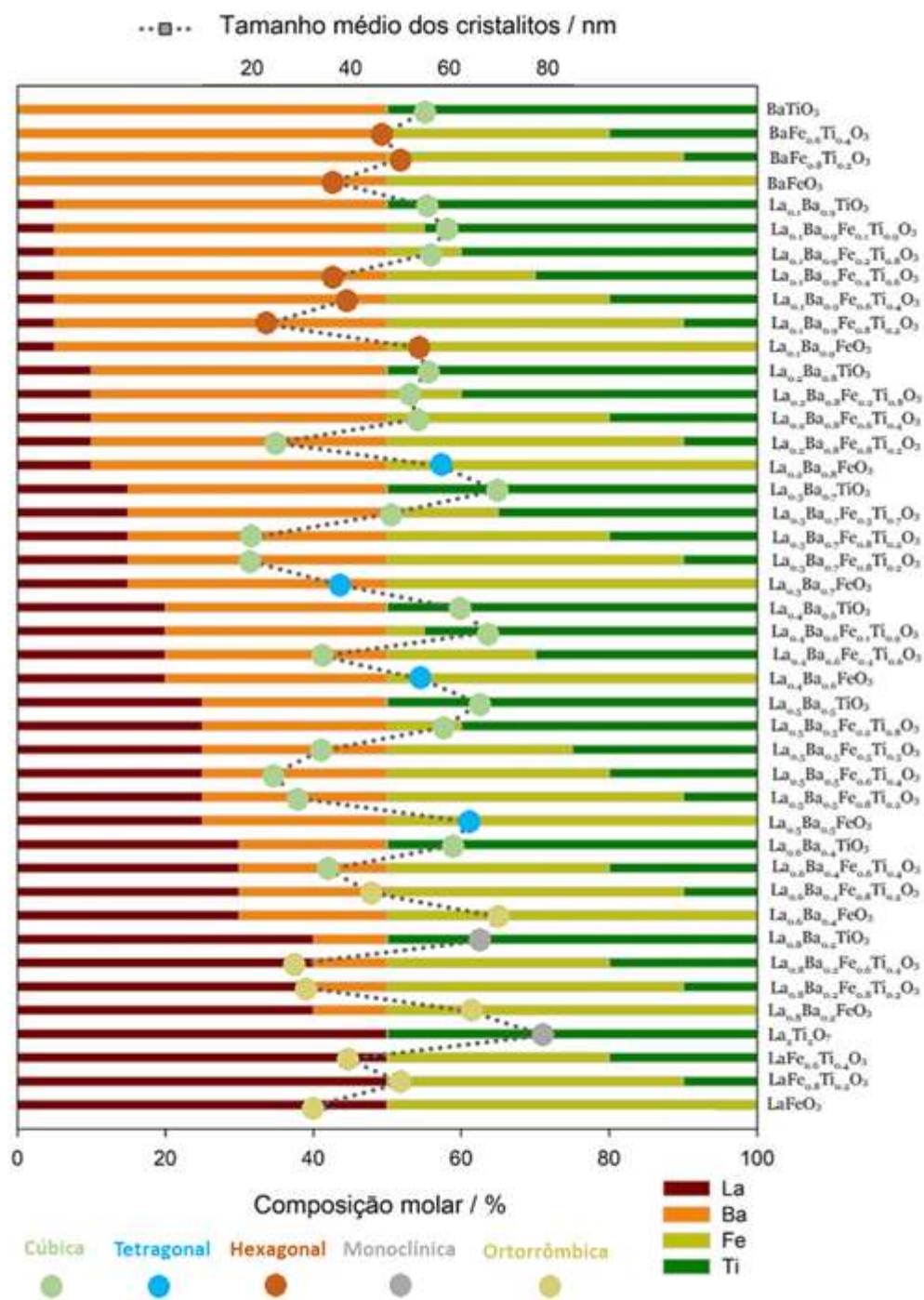
Para as perovskites em que se mantiveram as condições de síntese e se alterou apenas a composição foi elaborada a Fig. 4.16, que pretende mostrar de um modo mais fácil de visualizar a variação do tamanho de cristalito apenas com a composição. Nesta figura podemos verificar que as estruturas hexagonais apresentam dimensões de cristalito desde 23 a 54 nm, a tetragonal possui dimensões desde 38 a 64 nm, a cúbica entre 19 e 69 nm, a monoclinica entre 66 e 79 nm e a ortorrômbica entre 28 e 70 nm. Na realidade, a estrutura monoclinica apenas foi observada para duas composições  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ , com  $x=0.8$  e 1, com composições próximas, o que faz com que o intervalo de variação da dimensão dos cristalitos seja menor.

Na maioria das perovskites da série  $(\text{La,Ba})\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  a dimensão de cristalito é inferior a 30 nm, correspondendo à série que apresenta valores menores de dimensão de cristalito. Por outro lado, a série que apresenta maiores dimensões no tamanho dos cristalitos é  $(\text{La,Ba})\text{TiO}_3$ . Aparentemente, um aumento de Fe na composição faz diminuir a regularidade do arranjo cristalino, reduzindo o tamanho de cristalito.

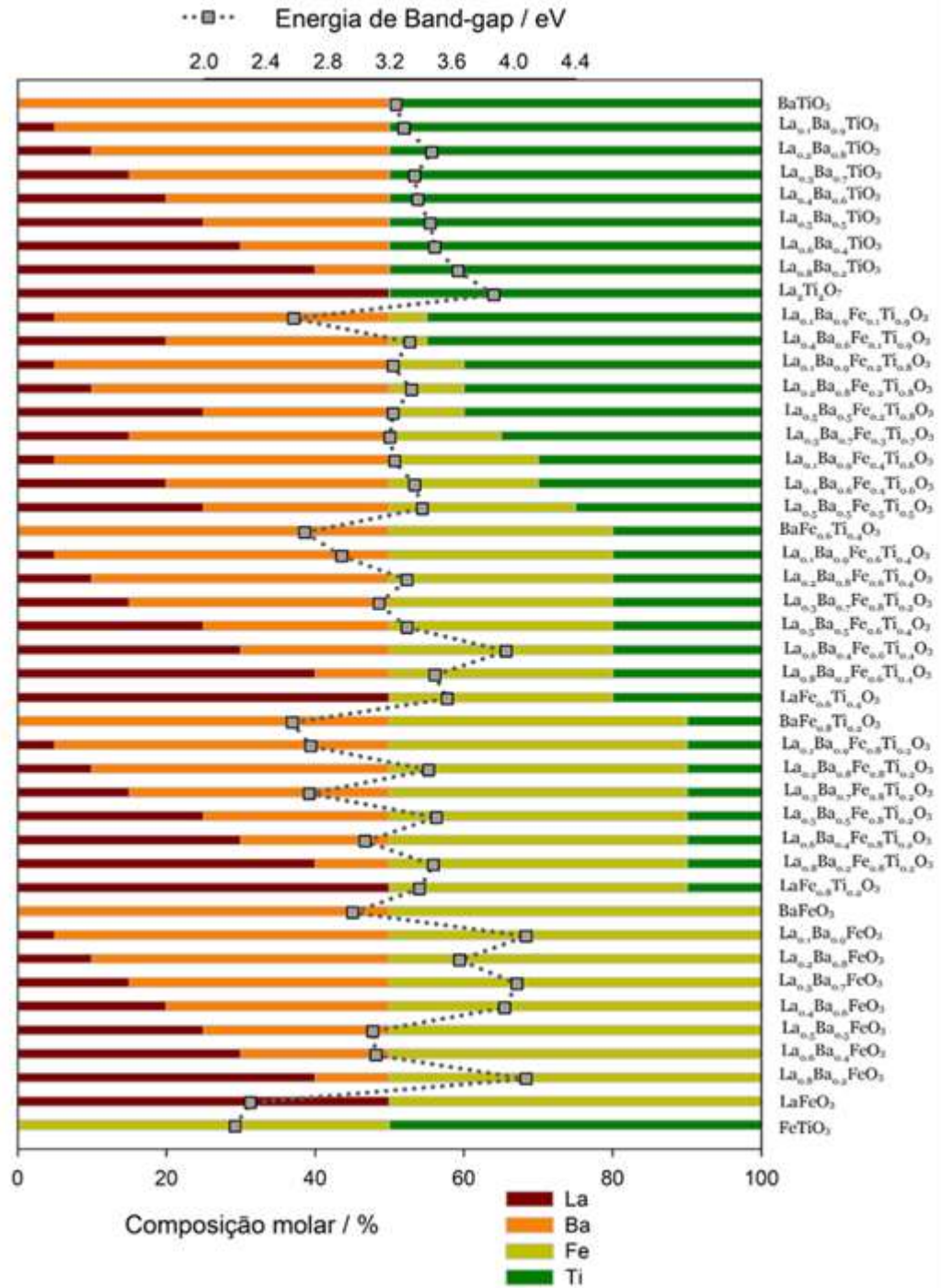
A análise da Fig. 4.16 permite ainda concluir que, quando se mantém a razão La/Ba observa-se uma tendência para o aumento do tamanho médio do cristalito à medida que a razão Ti/Fe aumenta. Esta tendência é completamente contrariada para  $(\text{La,Ba})\text{FeO}_3$ , i.e., quando  $y=1$  nas séries  $(\text{La,Ba})\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ .

A Fig. 4.17 mostra a variação da  $E_g$  ao longo das substituições realizadas face às estruturas das perovskites “mãe”. De um modo geral, verifica-se que a maioria dos pós preparados apresenta valores de  $E_g$  na zona do UV, i.e.,  $E_g > 3.2$  eV. As perovskites da série  $(\text{La,Ba})\text{TiO}_3$  apresentam todas valores de  $E_g$  semelhantes, com tendência para um ligeiro aumento com a introdução de La. Também na série  $(\text{La,Ba})\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  ocorre essa tendência, com apenas uma exceção, o  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , que apresenta maior  $E_g$  que os restantes pós desta série. É também

possível verificar que a  $E_g$  baixa com a introdução simultânea de La e Fe. Contudo, a perovskite “mãe” que apresenta menor  $E_g$  não é a  $\text{LaFeO}_3$ , mas sim a  $\text{BaFeO}_3$ .



**Figura 4.16.** Esquema geral das dimensões dos cristalitos para as perovskites sintetizadas em função da sua composição.



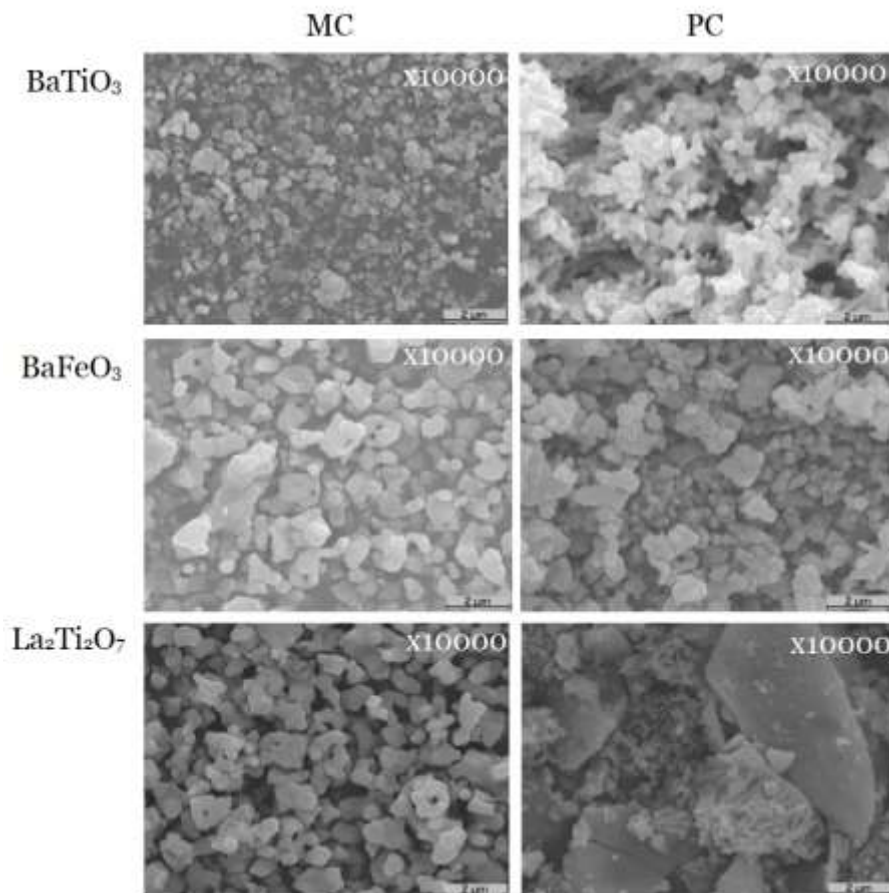
**Figura 4.17.**  
Análise geral das energias de *Band Gap* obtidas nas perovskites sintetizadas.

### 4.1.3. Análise morfológica

As imagens obtidas a partir do microscópio eletrónico, com ampliações de 10000 e 20000, permitem-nos observar as morfologias das diferentes perovesquites. Os pós sintetizados apresentam uma grande variedade de tamanhos e morfologia granular, como podemos verificar para todas as perovesquites no Apêndice 10.

De seguida comparam-se algumas morfologias cujas diferenças são mais relevantes para a discussão deste trabalho.

A grande diferença de morfologia reside nas perovesquites sintetizadas pelo método de polimerização de complexos, que embora a dimensão de cristalito calculada seja menor (Tabela 4.1), parecem formar grandes aglomerados ou flocos. Na Fig. 4.18 podemos verificar que na perovesquite  $\text{BaTiO}_3$ \_MC o tamanho de grão observado varia entre 0,25 e 1  $\mu\text{m}$ . Na  $\text{BaTiO}_3$ \_PC o tamanho de grão aparenta ser semelhante, embora pareça haver uma maior agregação de cristais. Maior diferença se regista para  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sintetizada pelos diferentes métodos, sendo que o tamanho de grão varia de 0.4 a 2  $\mu\text{m}$  quando preparada pelo MC e 0.1 a 10  $\mu\text{m}$  quando preparada pelo PC.



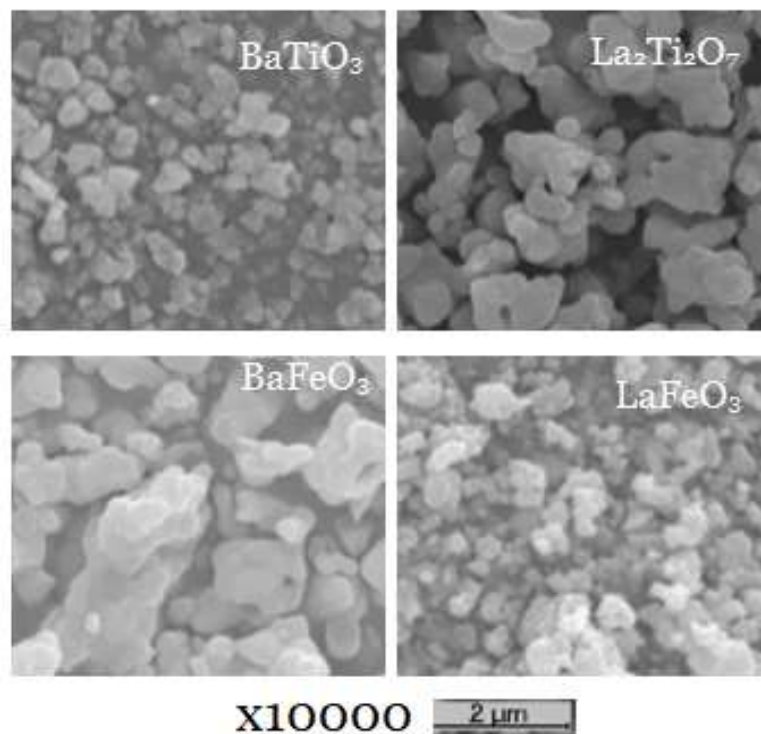
**Figura 4.18.**

SEM das perovesquites  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaFeO}_3$  e  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  preparadas pelo método cerâmico (MC) e pelo método de polimerização de complexos (PC).

Abazari *et al.* (2014) e Grabowska (2016) mencionam que o método de síntese influencia fortemente a estrutura, o tamanho, a morfologia, as fases cristalinas tal como as potenciais aplicações dos mesmos.

A perovskite  $\text{BaFeO}_3$  é aquela cuja morfologia não parece muito diferente quando se altera o método de preparação. Neste caso, o tamanho de grão no caso da preparação MC situa-se entre 0.25 e 3  $\mu\text{m}$  e para PC 0.4 e 2  $\mu\text{m}$ .

Dentro das perovskites “mãe” desta série, Fig. 4.19, a morfologia de grão assemelha-se na maioria das perovskites sintetizadas pelo método cerâmico à morfologia de  $\text{BaTiO}_3$ , ou  $\text{LaFeO}_3$  preparadas pelo mesmo método, ambas com tamanhos de grão médios menores.

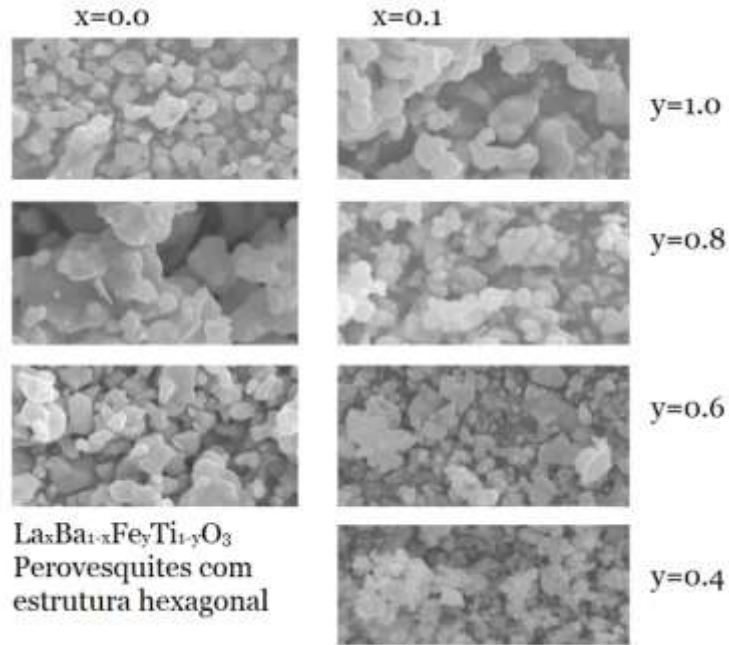


**Figura 4.19.**

SEM das perovskites “mãe” com A= Ba ou La e B= Ti ou Fe, preparadas pelo método cerâmico (MC).

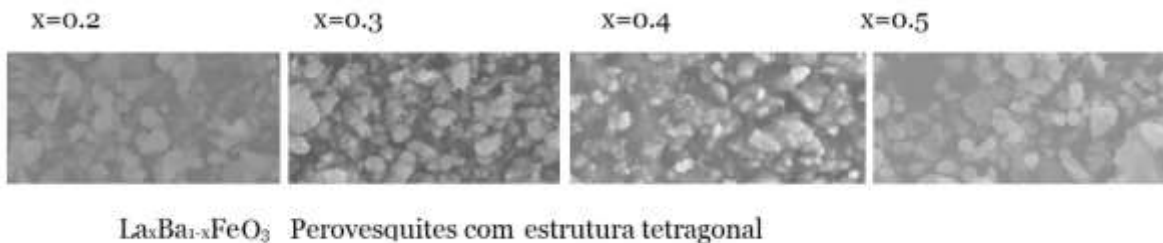
As perovskites  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  e  $\text{BaFeO}_3$  sintetizadas pelo método cerâmico são as que apresentam grãos maiores e menos semelhantes à morfologia de grande parte das perovskites desta família.

Quando comparamos as morfologias das perovskites preparadas que exibem igual estrutura, verificamos que dentro da estrutura hexagonal, Fig. 4.20, existe uma tendência para maiores aglomerados quando a composição é  $y=0.8$ . Tal como foi concluído nos trabalhos de Guo e Liu (2008), Zhou *et al.* (2009) e Zhu *et al.* (2014) a diferença de tamanhos entre os cátions A e B provoca distorções na rede cristalina e insere alterações muito importantes no tamanho de grão e na morfologia das perovskites, bem como nas suas propriedades físicas e químicas.



**Figura 4.20.**  
SEM das perovskites preparadas com estrutura hexagonal.  
Ampliação 10000x.

Por outro lado, a morfologia das perovskites que apresentam estrutura tetragonal, Fig. 4.21., é bastante semelhante, apresentando valores médios de tamanho de grão aproximados.



**Figura 4.21.**  
SEM das perovskites preparadas com estrutura tetragonal.  
Ampliação 10000x.

Grabowska (2016) explica que na preparação de perovskites por reações convencionais de estado sólido as partículas obtidas são tipicamente na escala de 1  $\mu\text{m}$  e obtêm-se aglomerados de partículas de diferentes morfologias e tamanhos variados, podendo coexistir impurezas quando ocorrem reações incompletas.

Todas as micrografias com ampliações 10000 e 20000 podem ser consultadas no Apêndice 10.

## 4.2. Caracterização dos Eléttodos

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados da caracterização morfológica e estrutural dos nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs, recorrendo a imagens de FESEM e a DRX. As placas de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs que apresentaram melhores resultados foram usadas para preparação de eléctodos de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/perovskite, utilizando diferentes métodos experimentais (ver preparação nas secções 3.2.1 a 3.2.4).

Os nanotubos de titânio têm sido bastante estudados devido à sua elevada superfície específica, crucial em aplicações de fotocatalise. Na Tabela 4.2 apresentam-se as imagens obtidas por câmara fotográfica e FESEM das placas de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs preparadas em diferentes condições experimentais (ver secção 3.2.1). O objetivo era obter nanotubos de TiO<sub>2</sub> bem desenvolvidos e orientados verticalmente, pois efetuam melhor o transporte de carga na sua superfície e apresentam uma menor taxa de recombinação de eletrões que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Kang, 2015).

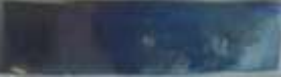
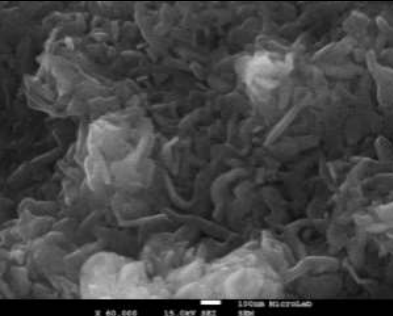
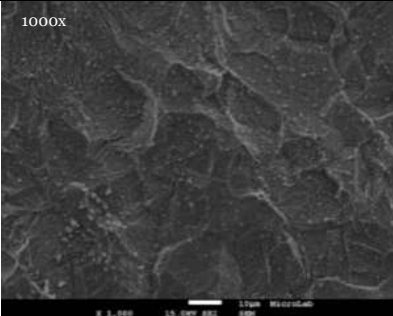

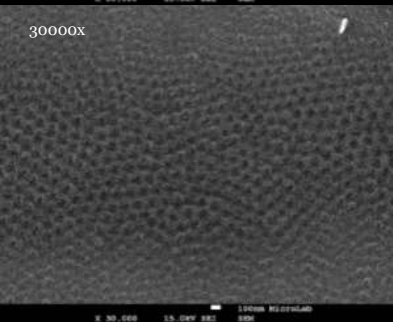
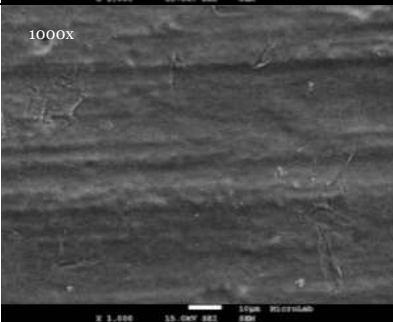

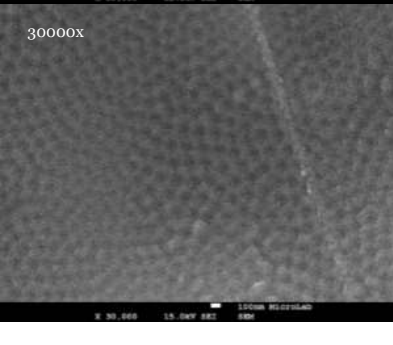
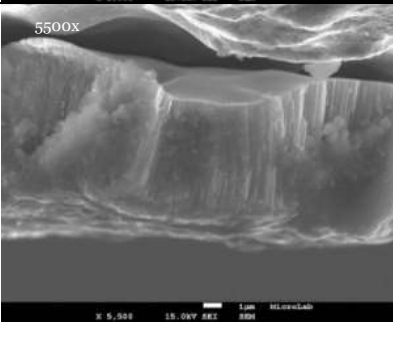

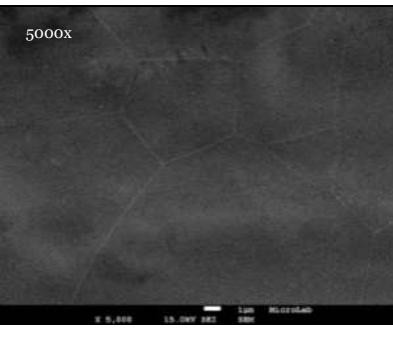
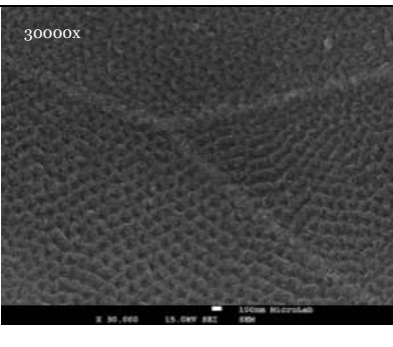
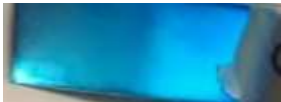
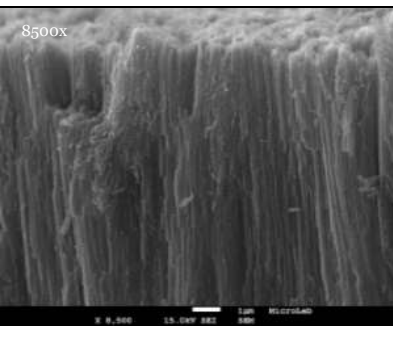
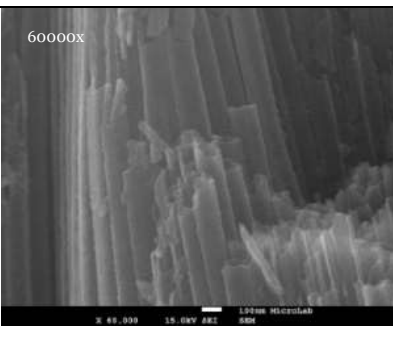
As imagens de FESEM das placas obtidas nos ensaios A a D, Tabela 4.2, mostram que não houve a formação de nanotubos, embora se observe a formação de concavidades na superfície da placa que parecem ser precursoras dos nanotubos, faltando-lhes apenas profundidade. Em relação ao ensaio E, já há formação de nanotubos bem desenvolvidos. Contudo, estes nanotubos estão cobertos por uma placa, que conduz à coloração azul forte, que se pode observar na imagem fotográfica, e que se desagrega com facilidade, levando ao colapso dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Os melhores resultados foram obtidos no ensaio F, com nanotubos de TiO<sub>2</sub> alinhados perpendicularmente à placa de Ti e bem desenvolvidos em altura.

Face aos resultados anteriormente descritos, foram efetuados vários ensaios de preparação de placas de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs pelo método F, para estudar a sua reprodutibilidade, verificando-se a obtenção continuada de nanotubos bem desenvolvidos. A morfologia dos filmes obtidos é uma estrutura porosa, com as paredes dos poros ligadas entre si. As imagens da secção transversal da superfície da placa mostram alinhamento e orientação no crescimento do nanotubo. Em geral, os TiO<sub>2</sub>NTs têm um comprimento da ordem dos 2±0.6 µm e um diâmetro de 65 nm.

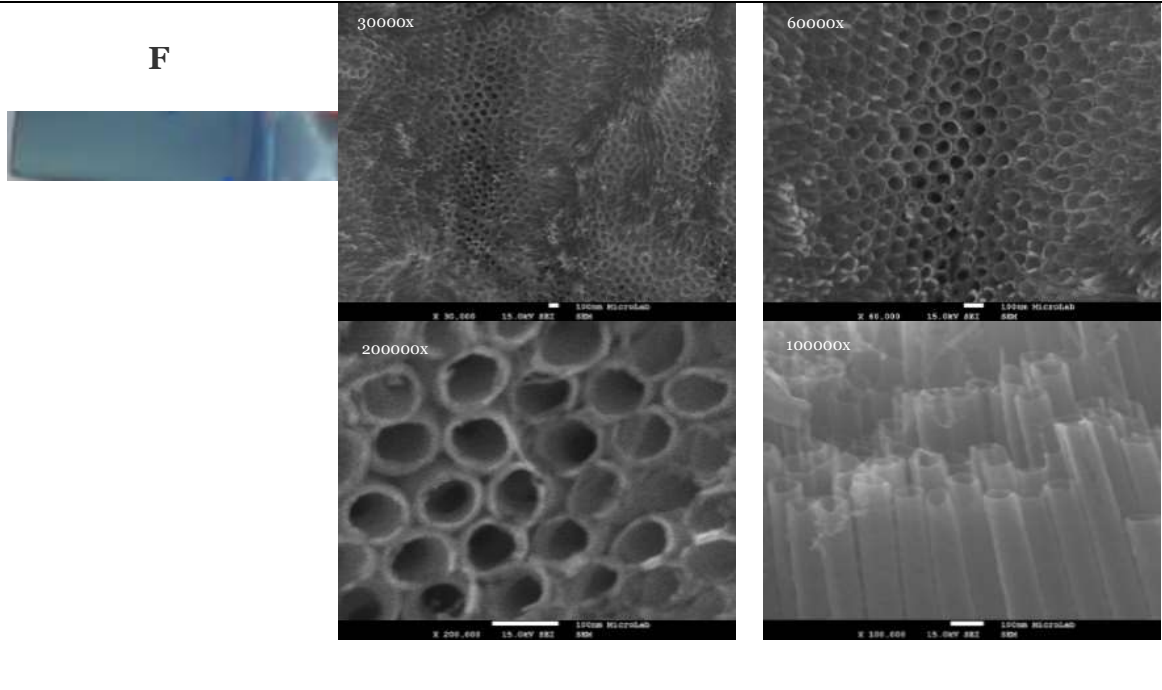
Assim, de acordo com os resultados obtidos, as melhores condições de anodização são:

- Eletrólito - etilenoglicol, NH<sub>4</sub>F (0,3% m/v) e H<sub>2</sub>O (2% v)
- Potencial aplicado - de 30 V (3 h)
- Tratamento térmico – 500 °C, durante 4 h, com taxa de aquecimento de 1 °C / min.

**Tabela 4.2.** Imagens FESEM das placas de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs obtidas por anodização em diferentes condições experimentais (ver secção 3.2.1).

Ensaio e Imagem fotográfica	Imagens FESEM com diferentes ampliações	
<p style="text-align: center;"><b>A</b></p> 		<p style="text-align: center;">1000x</p> 
<p style="text-align: center;"><b>B</b></p> 	<p style="text-align: center;">30000x</p> 	<p style="text-align: center;">1000x</p> 
<p style="text-align: center;"><b>C</b></p> 	<p style="text-align: center;">30000x</p> 	<p style="text-align: center;">5500x</p> 
<p style="text-align: center;"><b>D</b></p> 	<p style="text-align: center;">5000x</p> 	<p style="text-align: center;">30000x</p> 
<p style="text-align: center;"><b>E</b></p> 	<p style="text-align: center;">8500x</p> 	<p style="text-align: center;">60000x</p> 

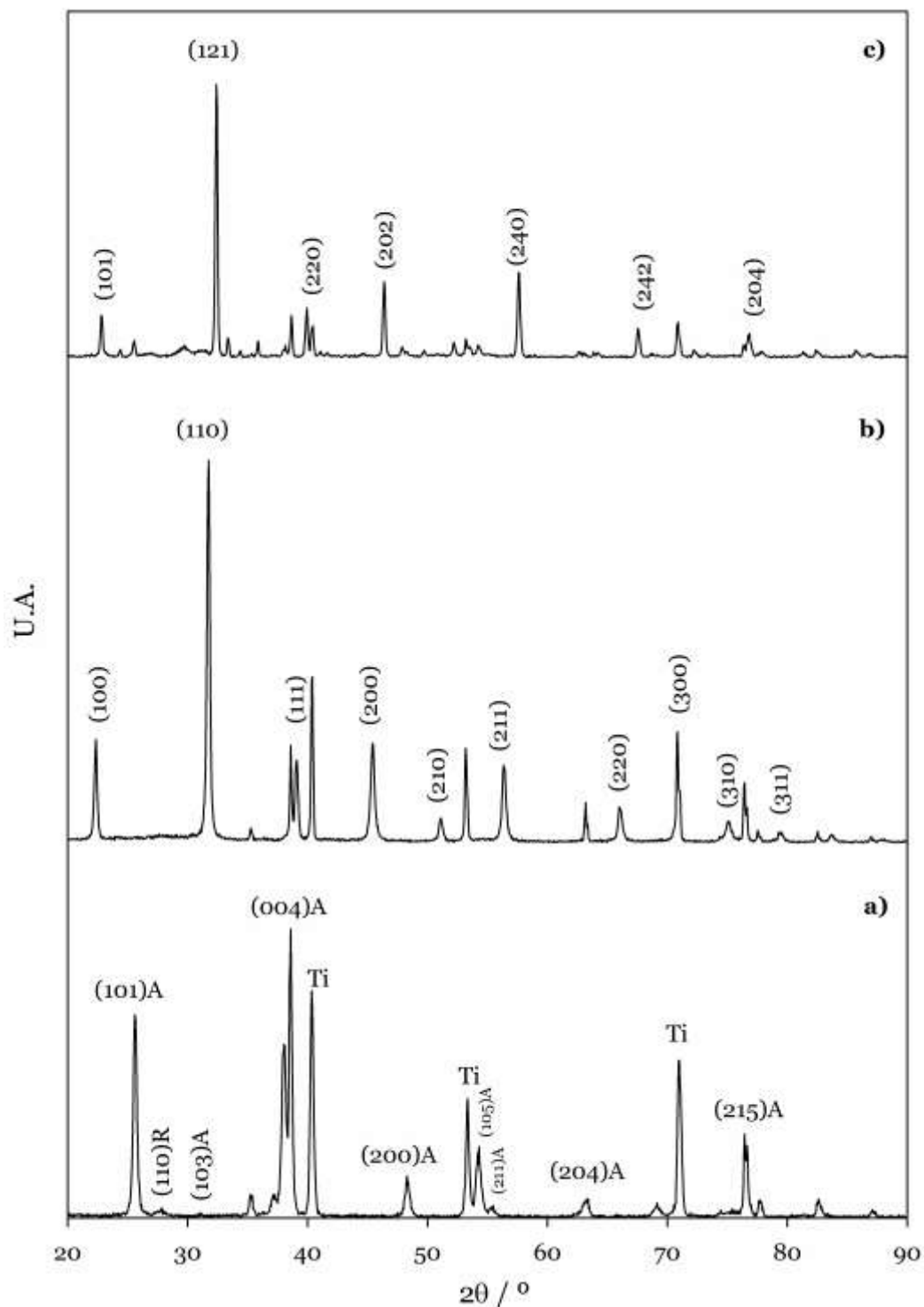
**Tabela 4.2.** (continuação)



De acordo com a Fig. 4.22 a), o DRX dos nanotubos apresenta picos relativos à forma TiO<sub>2</sub> anatase (A) e Rutilo (R) e ao Titânio (Ti). A dimensão dos cristalitos calculada com base no DRX apresentado é de 41.64 nm. A  $E_g$  para Ti/TiO<sub>2</sub>NTs é de 3.31 eV, o que faz prever melhor desempenho na luz UV.

Quando se obtém por reação hidrotérmica Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/BaTiO<sub>3</sub> verifica-se a coexistência de picos relativos ao substrato de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs com picos característicos de BaTiO<sub>3</sub> (Fig. 4.22 b)), sendo estes últimos mais evidentes. O mesmo ocorre para Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/LaFeO<sub>3</sub>, sendo os picos relativos à perovskite também os mais evidentes (Fig. 4.22 c)).

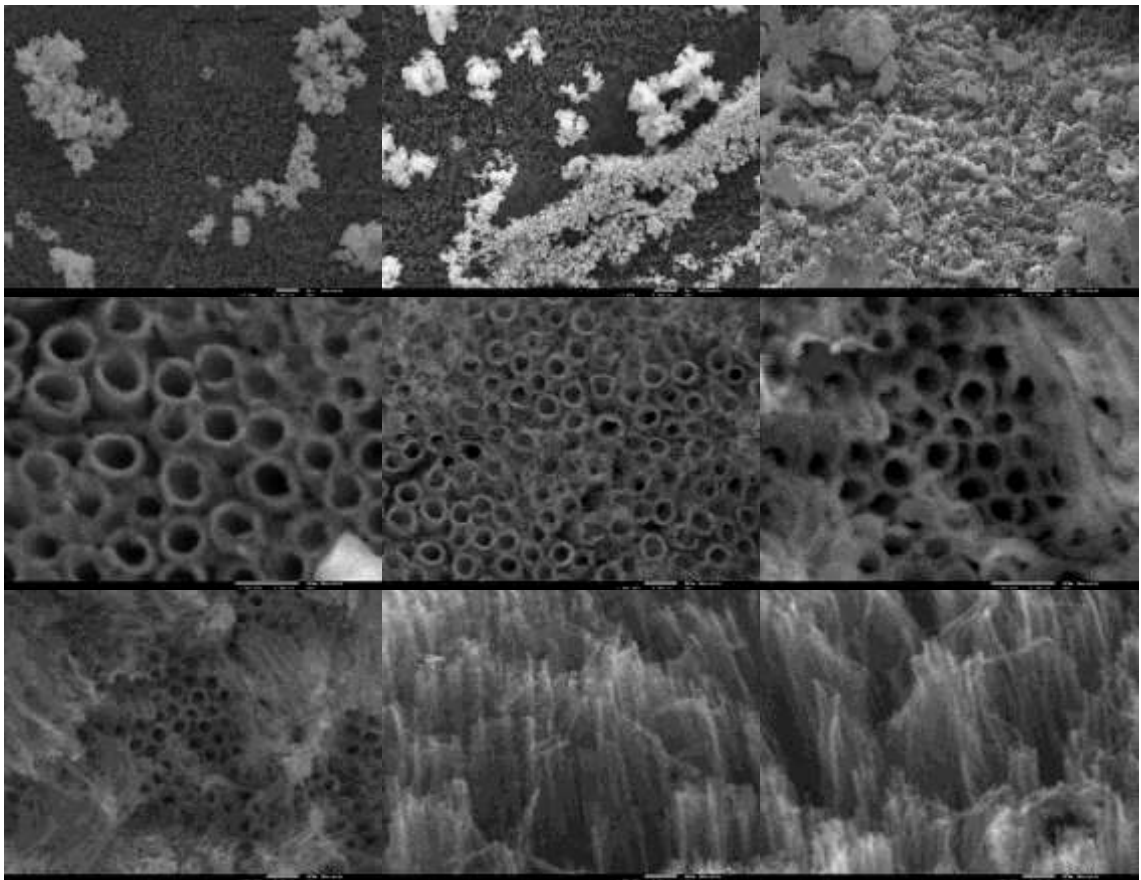
De notar que os resultados de DRX apresentados na Fig. 4.23 confirmam a presença de BaTiO<sub>3</sub> com estrutura cúbica, embora com alguns picos extra. Assim, podemos concluir que a deposição de BaTiO<sub>3</sub> sobre um substrato de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs foi efetuada com sucesso pelo método hidrotérmico, seguido de tratamento térmico.



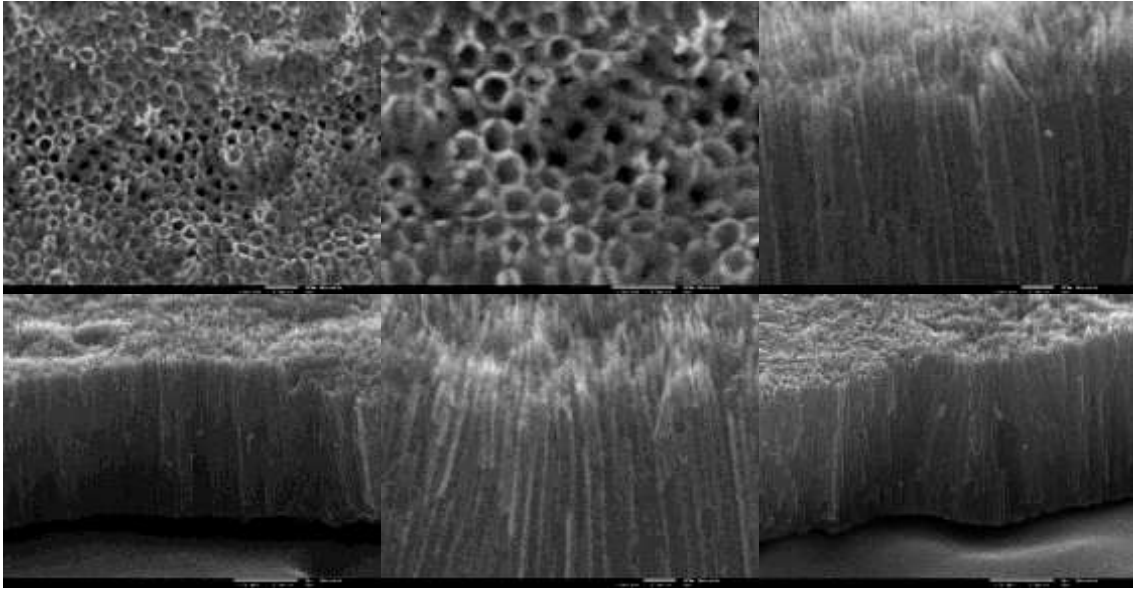
**Figura 4.22.** Difratogramas de RX dos nanotubos de dióxido de titânio a) Ti/TiO<sub>2</sub>NTs, b) Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/BaTiO<sub>3</sub> e c) Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/LaFeO<sub>3</sub>.

Em relação à alteração de morfologia dos nanotubos quando pincelados pelo método *de slurry-paint*, como foi o caso de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , é visível na Fig 4.23 a existência de partículas sobrepostas nas paredes dos nanotubos, cuja área superficial é significativa, podendo alojar várias partículas nanométricas.

A Fig. 4.24 mostra micrografias de FESEM de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{LaFeO}_3$ , sendo possível perceber umas paredes mais grossas nos nanotubos de dióxido de titânio, possivelmente devido à presença de perovésquite.



**Figura 4.23.**  
Micrografias de FESEM de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ .



**Figura 4.24.**  
Micrografías de FESEM de Ti/TiO<sub>2</sub>NTs/LaFeO<sub>3</sub>.

## Capítulo 5

# Resultados e Discussão – Aplicações ambientais das perovesquites

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das aplicações fotoeletrocatalíticas dos materiais preparados.

As perovesquites sintetizadas foram testadas em suspensão em ensaios de fotocatalise, utilizando como poluentes AO7 e diclofenac em diferentes montagens experimentais. Algumas dessas perovesquites foram também depositadas sobre placas de nanotubos de óxido de titânio e utilizadas em ensaios de fotoeletrocatalise para degradação do AO7. Nas secções seguintes descrevem-se os resultados experimentais destes testes.

### 5.1. Ensaio com perovesquites em suspensão

Os ensaios de fotocatalise de poluentes orgânicos usando pós de perovesquite em suspensão como catalisador foram realizados em diferentes montagens experimentais e com diferentes fontes de radiação: ultravioleta, visível e solar. Os resultados que a seguir se descrevem e discutem estão divididos por tipo de montagem experimental.

#### 5.1.1. Ensaio realizado na montagem circular

Os ensaios de fotocatalise realizados na montagem circular com o catalisador em suspensão serviram para estudar a degradação do AO7 e do diclofenac.

##### 5.1.1.1. Degradação do AO7

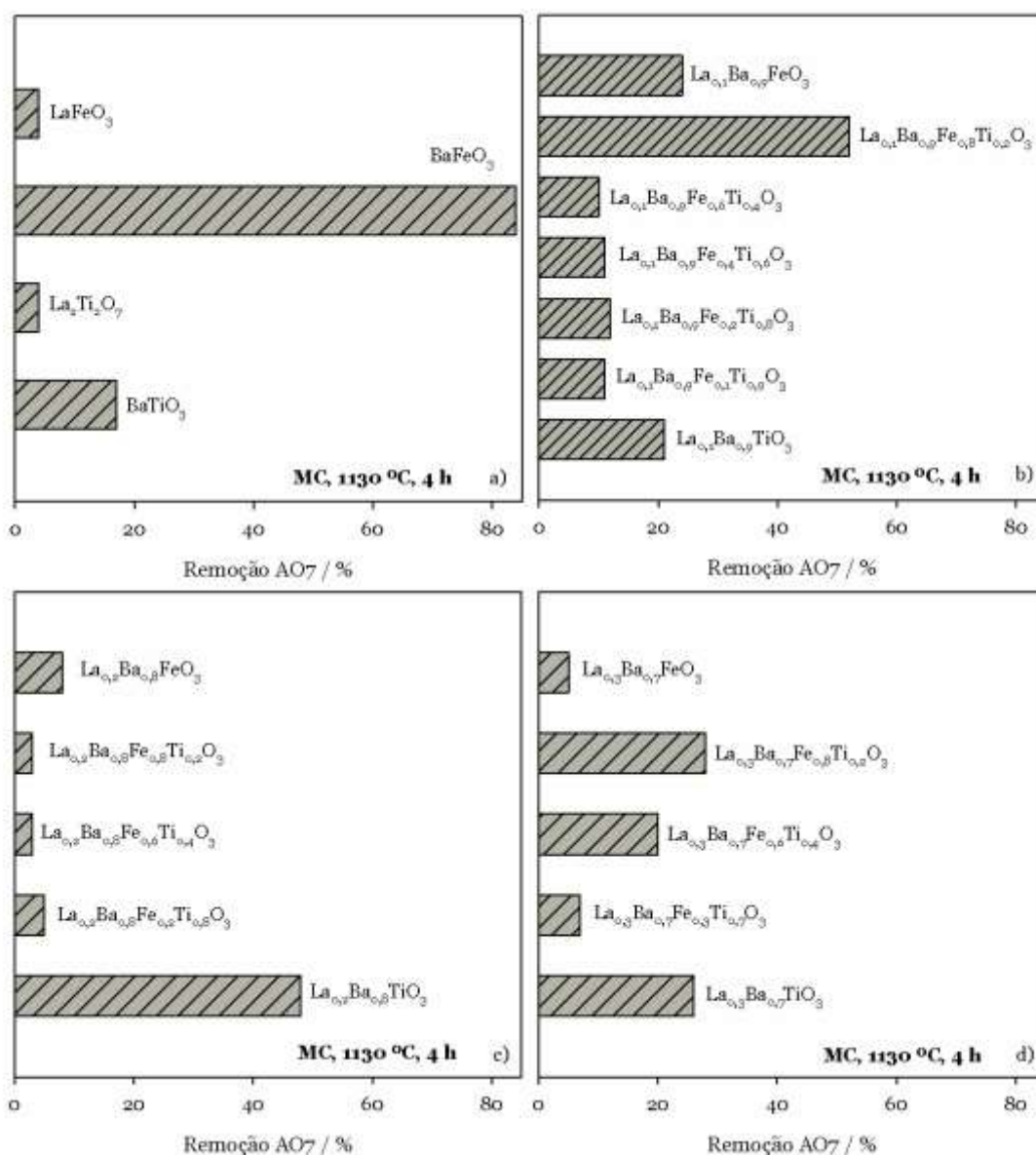
Na degradação fotocatalítica do AO7 estudou-se a influência de diferentes parâmetros: Composição da perovesquite; Método de preparação, temperatura e tempo de calcinação; Concentração inicial de AO7; Massa de perovesquite.

**Influência da composição da perovesquite.** Todas as perovesquites sintetizadas foram testadas em ensaios de fotocatalise heterogénea com luz visível na montagem circular, conforme descrito na secção 3.3.1.1. Para algumas das perovesquites, foi estudada a influência da massa de catalisador, da concentração inicial de AO7 e do método de preparação da perovesquite – cerâmico ou polimerização de complexos.

Embora se tenham realizados ensaios de fotólise com luz visível com as diferentes perovskites, esses resultados não são mostrados, uma vez que ao fim de 6 h de ensaio as remoções de AO7 foram sempre inferiores a 1%.

Nas Figs. 5.1 e 5.2 apresentam-se os resultados da remoção relativa de AO7 ao fim de 6 h de fotocatalise com perovskites sintetizadas pelo método cerâmico, podendo retirar-se as seguintes conclusões:

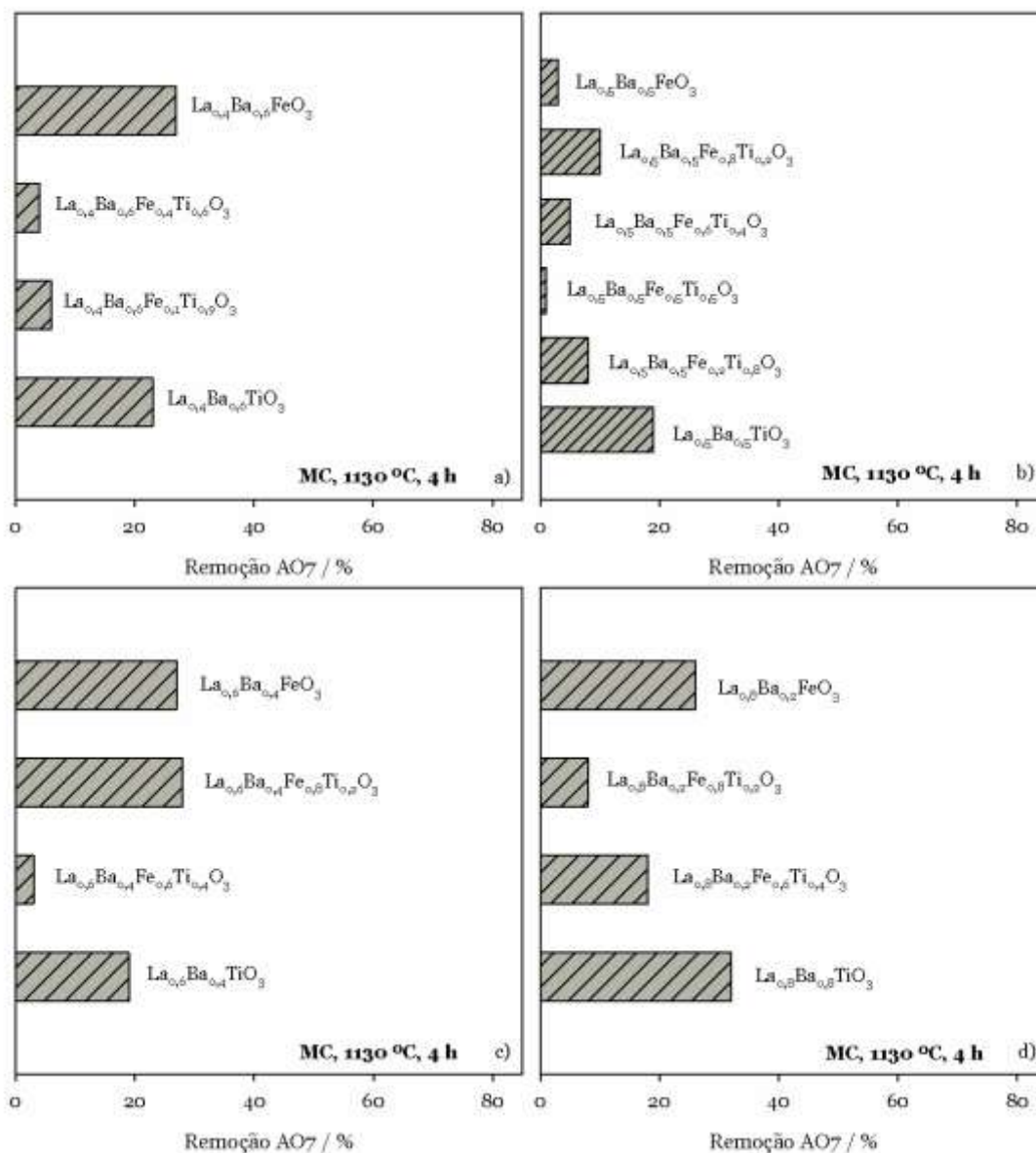
- A atividade fotocatalítica à luz visível dos pós preparados é bastante afetada pela introdução de novos elementos na estrutura perovskítica;



**Figura 5.1.**

Remoção de AO7 após 6 h de ensaio em montagem circular com perovskites sintetizadas pelo método cerâmico: a) Perovskites mãe; b) Série La<sub>0.1</sub>; c) Série La<sub>0.2</sub>; d) Série La<sub>0.3</sub>. [AO7]<sub>0</sub>=5 ppm; [perov]=500 ppm.

- Para as perovescuites consideradas “mãe” (Fig. 5.1a), os melhores resultados são para os pares (Ba,Fe) e (Ba,Ti);
- As perovescuites que promoveram uma remoção de AO7 acima dos 40% foram  $\text{BaFeO}_3$  (84%),  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  (52%),  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{TiO}_3$  (48%) e  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  (47%), i.e., perovescuites em que a relação La/Ba é pequena;
- A introdução de La em 20% na estrutura  $\text{BaTiO}_3$  melhora a atividade fotocatalítica da perovescuite, enquanto que a introdução de Fe na posição B promove uma diminuição da atividade fotocatalítica;
- Por outro lado, a introdução de La e/ou Ti na estrutura  $\text{BaFeO}_3$  conduz sempre a uma redução da atividade fotocatalítica.

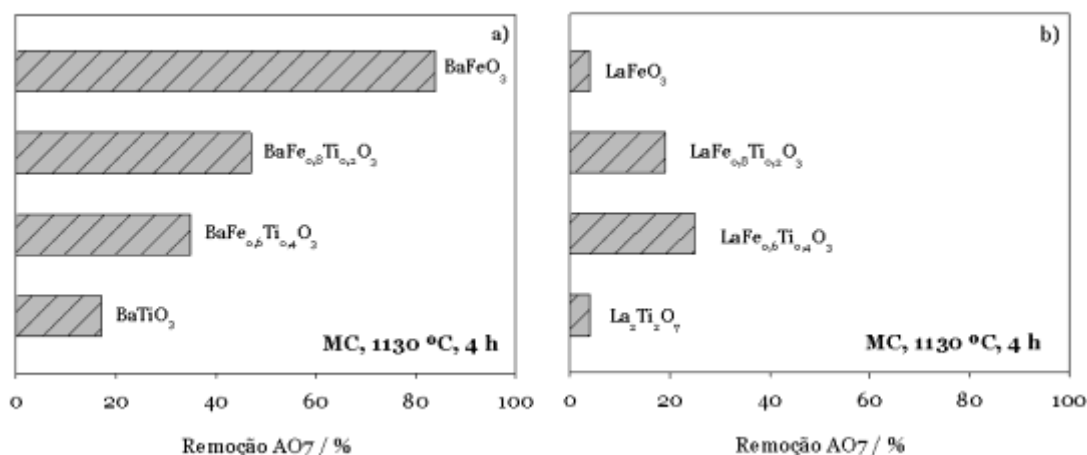


**Figura 5.2.**

Remoção de AO7 após 6 h de ensaio em montagem circular com perovescuites sintetizadas pelo método cerâmico: a) Série La<sub>0.4</sub>; b) Série La<sub>0.5</sub>; c) Série La<sub>0.6</sub>; d) Série La<sub>0.8</sub>. [AO7]<sub>0</sub>=5 ppm; [perov]=500 ppm.

Para melhor visualizar a influência de Fe ou Ti na posição B das perovskites, a Fig. 5.3 apresenta os resultados da remoção relativa de AO7 ao fim de 6 h de fotocatalise para as perovskites que contêm apenas La ou Ba na posição A. Verifica-se que:

- A substituição de Fe por Ti na perovskite  $\text{BaFeO}_3$  reduz significativamente a atividade fotocatalítica dos materiais. Uma possível explicação para este comportamento diferente pode estar na estrutura principal em que cristalizam estas perovskites, pois  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  e  $\text{BaFe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  diferem das estruturas cristalinas das perovskites “mãe”, sendo que ambas têm estrutura hexagonal, enquanto que  $\text{BaTiO}_3$  é cúbica e  $\text{BaFeO}_3$  é tetragonal na forma predominante. Por outro lado, a diferente atividade fotocatalítica entre  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  e  $\text{BaFe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  pode dever-se à diferença no tamanho de cristalitos (Tabela 4.1).
- Quanto às perovskites que possuem apenas La na posição A, a atividade fotocatalítica é melhorada pela presença simultânea de Fe e Ti nas estruturas perovskíticas. Neste caso,  $\text{LaFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  e  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  são ambas ortorrômbicas, mas com cristalitos de tamanhos diferentes (Tabela 4.1).



**Figura 5.3.**

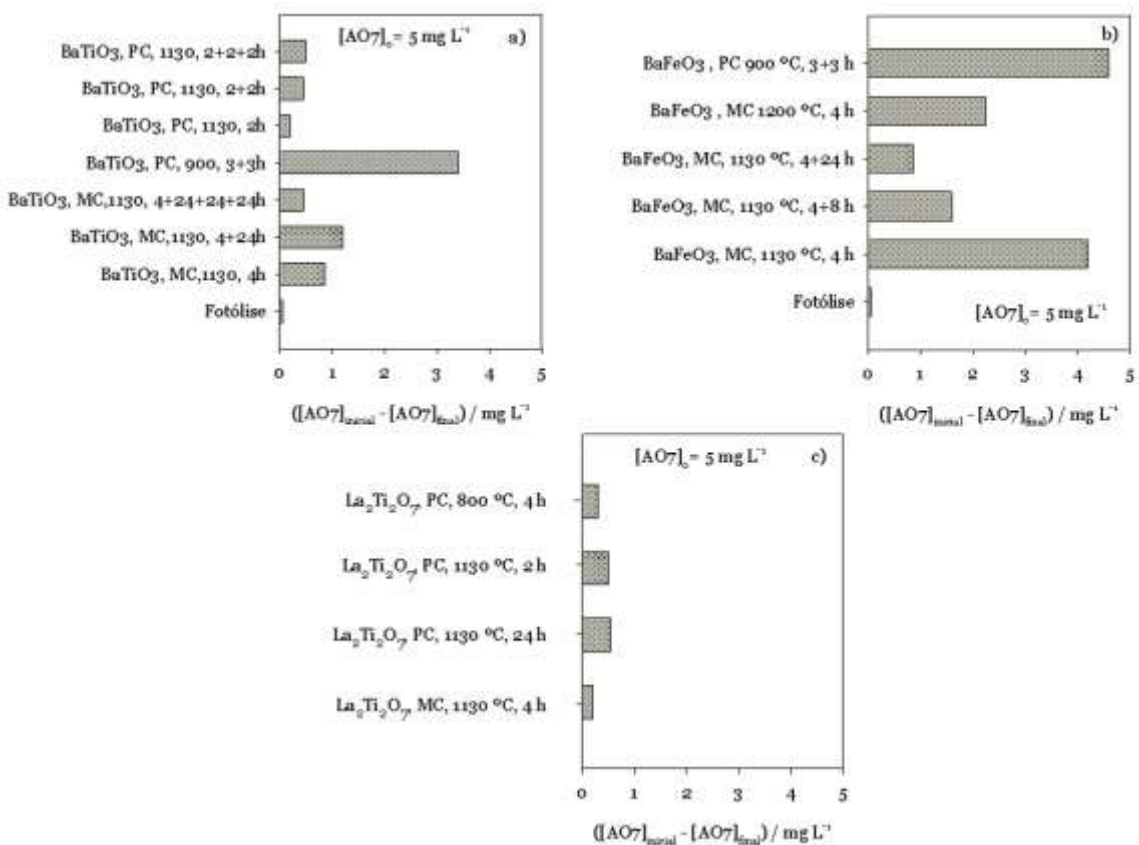
Remoção de AO7 após 6 h de ensaio em montagem circular com perovskites sintetizadas pelo método sólido a) Série Ba; b) Série La.  $[\text{AO7}]_0=5$  ppm;  $[\text{perov}]=500$  ppm.

**Influência do método de preparação, temperatura e tempo de calcinação.** Algumas perovskites foram preparadas por diferentes métodos de síntese e calcinadas a diferentes temperaturas e tempos de aquecimento. Na Fig. 5.4 apresentam-se os resultados da fotocatalise com luz visível do AO7 com as perovskites  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaFeO}_3$  e  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  obtidas em diferentes condições experimentais. Em geral, um aumento no tempo de aquecimento diminui o desempenho fotocatalítico das perovskites, provavelmente porque o tamanho das partículas aumenta. Uma exceção é observada para o  $\text{BaTiO}_3$  preparado pelo método cerâmico, sendo a remoção de absorbância para  $\text{BaTiO}_3$  (1130 °C por 4 + 24 h) maior que a obtida para  $\text{BaTiO}_3$

(1130 °C por 4 h). No entanto, um aquecimento posterior diminui a atividade catalítica. Esta aparente discrepância entre os resultados provavelmente advém do equilíbrio entre a influência da cristalinidade e do tamanho do cristal.

Ainda em relação à utilização de BaTiO<sub>3</sub> como fotocatalisador, percebe-se, de forma inequívoca, que a preparação pelo método de polimerização de complexos com o aquecimento 900°C 3+3h é aquela que proporciona melhores resultados. Em geral este método conduz a menor tamanho de partícula, o que não se verificou no caso deste trabalho. Contudo, o método PC leva à formação de uma fase secundária de Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, que pode interferir nos resultados obtidos.

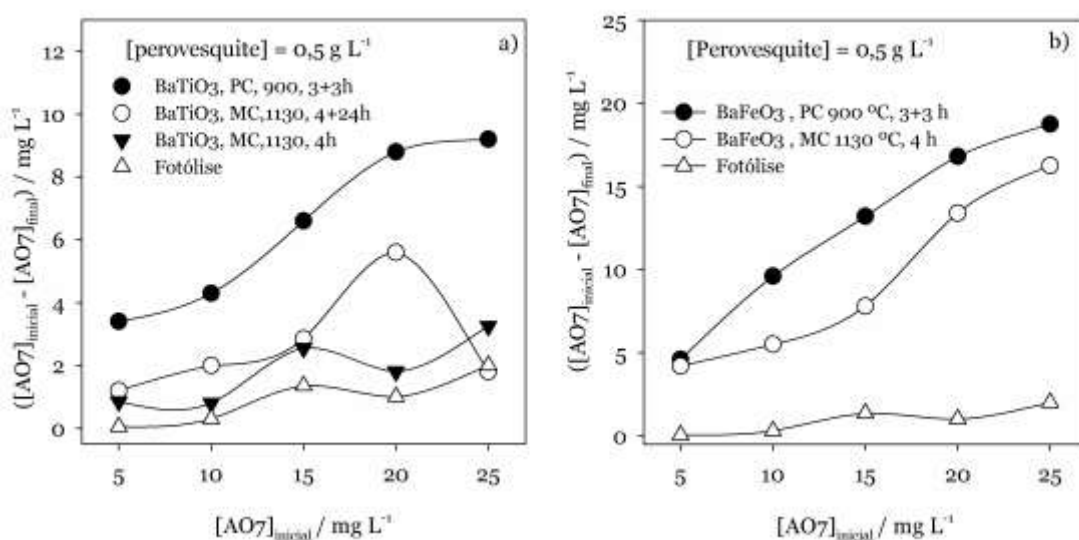
Verificou-se que a existência da fase secundária Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas perovesquites sintetizadas a 1130°C 4+24h ou 4+8h levou a uma diminuição da atividade fotocatalítica. O aumento da temperatura de calcinação leva a uma mudança na fase predominante para hexagonal proporcionando também um aumento no tamanho dos cristalitos e uma diminuição da atividade fotocatalítica face à BaTiO<sub>3</sub>\_MC, 1130°C, 4h. Mais uma vez se verifica um aumento da remoção de AO7 pela perovesquite sintetizada pelo método PC. A BaFeO<sub>3</sub>\_PC 900°C 3+3h apresenta menor tamanho de grão relativamente à BaFeO<sub>3</sub>\_MC 1130°C, 4 h, sendo a fase predominante obtida a cúbica. Pode-se observar a importância das condições experimentais de preparação, tais como do método de preparação e das condições de aquecimento, nas propriedades catalíticas dos materiais sintetizados.



**Figura 5.4.**

Remoção de AO7 após 6 h de ensaio em montagem circular com as perovesquites BaTiO<sub>3</sub> (a), BaFeO<sub>3</sub> (b) e La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (c) sintetizadas em diferentes condições experimentais. [AO7]<sub>0</sub>=5 ppm; [perov]=500 ppm.

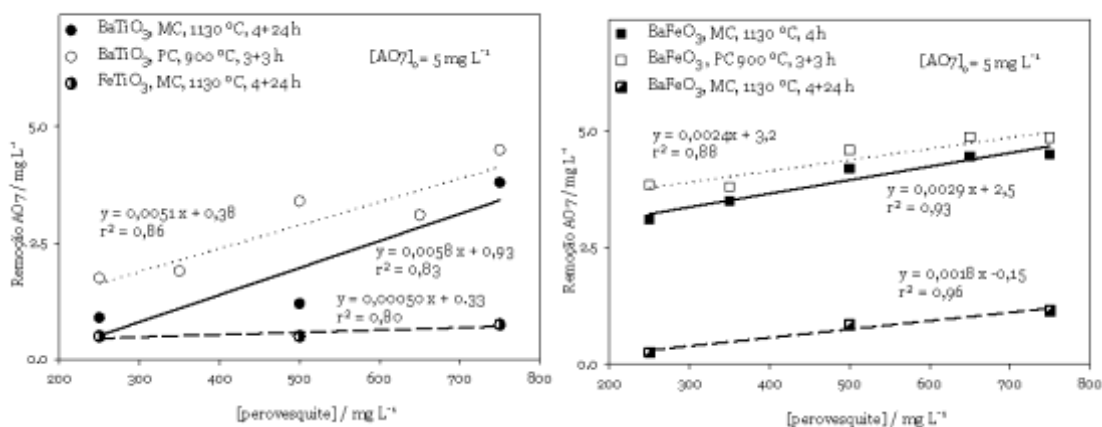
**Influência da concentração inicial de AO7.** Foram realizados ensaios de fotocatalise com diferentes concentrações iniciais de AO7 (5 a 25 ppm) usando como catalisador BaTiO<sub>3</sub> e BaFeO<sub>3</sub> preparadas nas três condições experimentais que mostraram ser mais promissoras (Fig. 5.4). Para comparação, efetuaram-se também testes de fotólise. A Fig. 5.5 mostra uma maior remoção de corante quando se aumenta a concentração inicial de AO7, exceto para BaTiO<sub>3</sub> MC 1130, 4 + 24 h, onde a remoção diminui quando a concentração inicial de AO7 é 25 ppm. Provavelmente o facto de a solução estar muito corada dificulta a ação da luz sobre a perovskite e, portanto, impede uma boa catálise.



**Figura 5.5.**

Remoção de AO7 com as perovskite BaTiO<sub>3</sub> (a) BaFeO<sub>3</sub> (b), preparadas em diferentes condições experimentais, como fotocatalisador: Influência da concentração inicial de AO7. [perov]=500 ppm.

**Influência da concentração de perovskite.** Foram realizados ensaios de degradação de soluções aquosas de AO7, 5 mg L<sup>-1</sup>, com as perovskites BaTiO<sub>3</sub>, BaFeO<sub>3</sub> e FeTiO<sub>3</sub> (Fig. 5.6). A quantidade de perovskite não apresenta qualquer influência para FeTiO<sub>3</sub>, cuja atividade fotocatalítica é muito baixa em todos os casos. Contudo, um aumento na quantidade de BaTiO<sub>3</sub> em suspensão aumenta a remoção de absorbância da solução AO7, quer a perovskite tenha sido sintetizada por PC ou MC. Em relação à BaFeO<sub>3</sub>, também se observa uma tendência para aumentar a atividade fotocatalítica com o aumento da quantidade de perovskite.

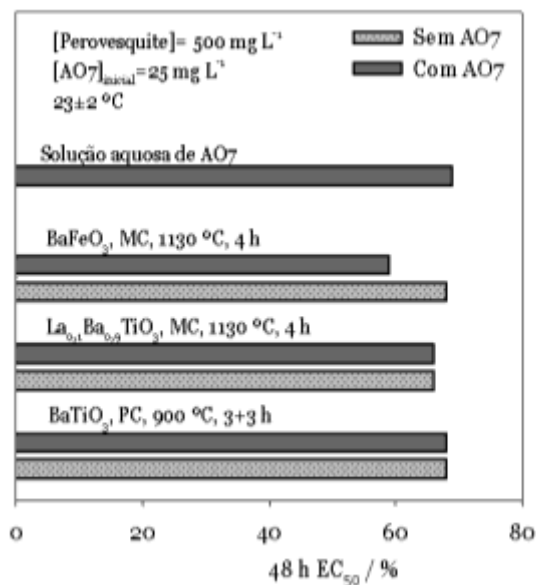


**Figura 5.6.**  
Influência da concentração de perovesquite na remoção de AO7.

Em relação à fotólise com luz visível, não há degradação da AO7 e o espectro permanece inalterado durante o ensaio. Isso era esperado, já que esse corante deve ser estável sob luz visível. Em relação aos ensaios realizados com BaFeO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>, a primeira ligação a ser quebrada é a ligação azo, que absorve a 484 nm. Isso leva à formação de moléculas orgânicas menores, como ácido sulfanílico e 2-amino-naftol. Isso pode sugerir um mecanismo de degradação principalmente devido à adsorção na superfície da perovesquite que leva à conversão por oxidação direta. A diferença na taxa de degradação em BaFeO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub> não pode dever-se à diferença no tamanho do grão, que é maior para o BaFeO<sub>3</sub>.

**Estudos de toxicidade.** Estudou-se o efeito adverso que as perovesquites ou os produtos da degradação do AO7 podem exercer sobre os organismos vivos *daphnia magna*. Para isso, jovens *daphnias* com menos de 24 h no início do teste foram expostas à substância teste durante 48 h e calculou-se o EC50, que é a concentração estimada para imobilizar 50% das *daphnias* dentro desse período. Entende-se por imobilizado um animal incapaz de nadar 15 s após teste de agitação.

Os nanomateriais têm diferentes perfis de toxicidade comparadas com as partículas grandes devido ao seu pequeno tamanho e elevada reatividade (Brayner *et al.*, 2010). Os testes de toxicidade realizados com o organismo *D. Magna* mostraram (Fig 5.7) que os pós de perovesquite que permanecem em solução / suspensão após os ensaios fotocatalíticos, mesmo após centrifugação das suspensões, não aumentam significativamente a toxicidade. No entanto, no ensaio de fotodegradação com BaFeO<sub>3</sub> foi observado um aumento na toxicidade, indicando que se podem ter formado subprodutos tóxicos.



**Figura 5.7.**

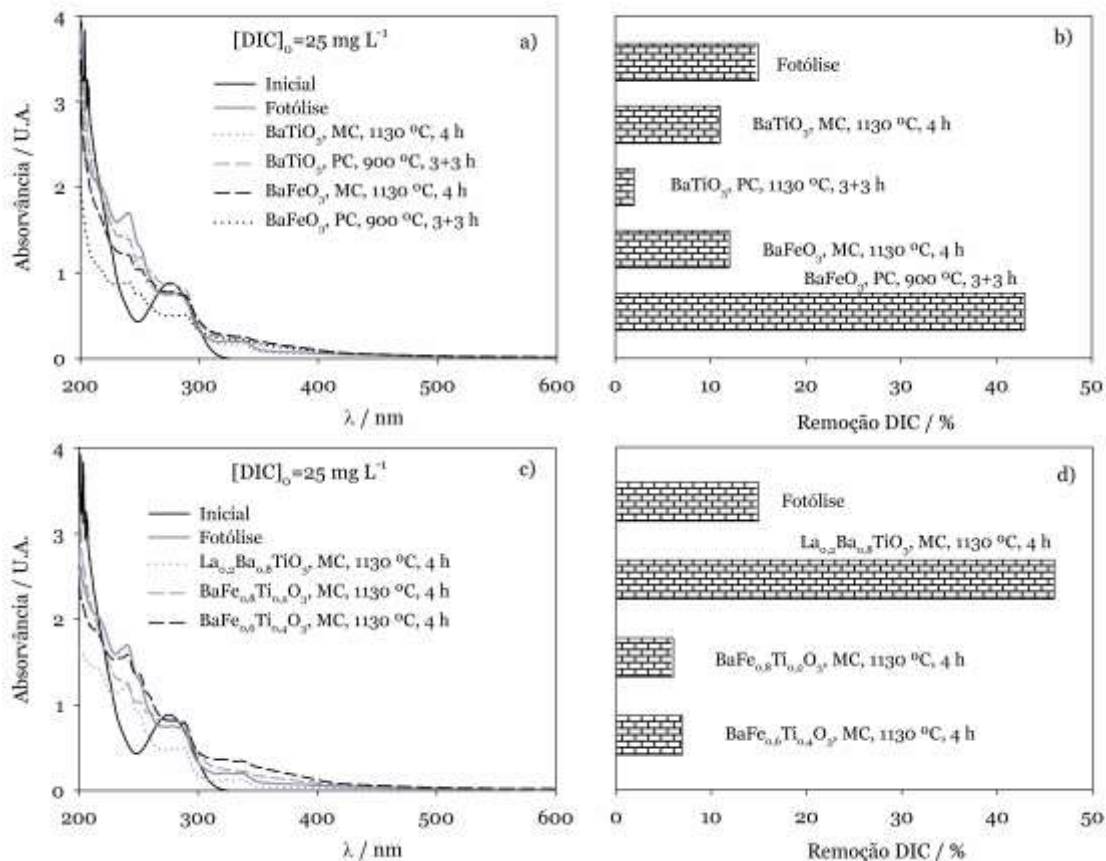
Resultados de toxicidade com solução AO7 25 ppm e com o sobrenadante das suspensões centrifugadas das diferentes perovskites.

### 5.1.1.2. Degradação de Diclofenac

Estudou-se a degradação de soluções aquosas de 25 ppm de diclofenac utilizando as perovskites BaTiO<sub>3</sub> e BaFeO<sub>3</sub>, preparadas pelos métodos cerâmico e de polimerização de complexos, e as perovskites La<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.8</sub>TiO<sub>3</sub>, BaFe<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> e BaFe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>, preparadas pelo método cerâmico (Fig. 5.8). Os ensaios de fotocatalise heterogénea foram realizados com luz visível e 250 ppm de perovskite em suspensão, conforme descrito na secção 3.3.1.1.

A monitorização por espectrofotometria de absorção UV-Vis das amostras finais mostra que BaFeO<sub>3</sub>, PC, apresenta os melhores resultados para as perovskites “mãe”. Em relação às perovskites que sofreram substituições, verificamos que a substituição de 20% de Ba por La provoca um aumento na atividade fotocatalítica, ultrapassando o valor de remoção de DIC com BaTiO<sub>3</sub> e mesmo com BaFeO<sub>3</sub>. De realçar que esta perovskite já havia mostrado uma remoção de 48% de AO7. Esta perovskite manteve a estrutura cúbica da BaTiO<sub>3</sub> e também não variou de forma significativa o tamanho dos cristalitos. A remoção de diclofenac foi calculada com base na absorvância a 276 nm, c.d.o. a que o diclofenac apresenta um máximo de absorção.

Os espectros de UV-Vis mostram que há a formação de subprodutos, que absorvem a 240 nm, possivelmente acetofenona (Silverstein *et al.*, 1994). Contudo, este subproduto também sofre degradação, pois a absorvância a esse c.d.o. é tanto menor quanto maior é a atividade catalítica da perovskite.



**Figura 5.8.**

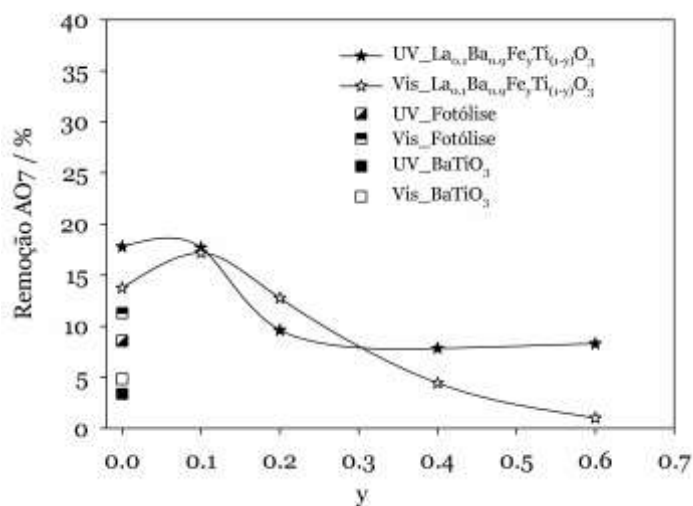
Resultados dos ensaios de degradação de Diclofenac, após 6 h em montagem circular, utilizando diferentes perovskites: (a,c) – Espectros de absorvância UV-Vis; (b,d) – remoção de DIC. . [perov]=250 ppm.

### 5.1.2. Suspensão com Luz Visível e UV

Compararam-se as eficácias das perovskites  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_y\text{Ti}_{(1-y)}\text{O}_3$ , com  $y=0, 0,1, 0,2, 0,4$  e  $0,6$ , preparadas pelo método cerâmico, na fotodegradação do AO7 com luz visível de solário (300 W) e com fonte de luz UV (conforme secção 3.3.1.2.). Neste estudo utilizaram-se soluções aquosas do corante AO7, 25 ppm, usando como catalisador uma concentração de 500 ppm de perovskite.

Pela análise da Fig. 5.9 é possível verificar que a taxa de degradação de corante com utilização de  $\text{BaTiO}_3$ , após 6 h de ensaio, é muito baixa. Na verdade, tendo em conta os resultados obtidos na fotólise com radiação visível ou UV, é possível constatar que o resultado piora com a introdução dos pós em suspensão. O melhor desempenho da fotólise face à fotocatalise com  $\text{BaTiO}_3$  não se verificou nos ensaios na montagem circular (Fig. 5.1a), em que a remoção de AO7 por fotólise era de cerca de 1%. Estes resultados aparentemente discrepantes podem estar relacionados com a diferente razão  $[\text{AO7}]_0/[\text{Perov}]$ , que aqui é de  $25/500=0,05$  e na montagem

circular eram de 0,02, e com o espectro das lâmpadas, que, apesar de terem a mesma potência, podem ser diferentes.



**Figura 5.9.**

Ensaio de degradação de AO7 variando a composição de catalisador na posição B, fazendo variar a percentagem ferro e titânio. [AO7]<sub>0</sub>=25 ppm; [perov]=500 ppm.

Deste conjunto de ensaios podem ainda retirar-se as seguintes conclusões:

- É possível verificar que para  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{TiO}_3$  a taxa de degradação de corante após 6 h é de apenas 14% para luz visível e 18% para a Luz UV, mas verifica-se que esta perovskite apresenta melhor desempenho que a  $\text{BaTiO}_3$ , e melhora o resultado em relação à fotólise.
- Apenas a perovskite  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  tem melhor atividade catalítica com radiação visível do que com radiação UV.
- A perovskite  $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$  apresenta atividades catalíticas semelhantes com ambas as lâmpadas, mas a verdade é que todos os ensaios com estas perovskites apresentam resultados pouco promissores ao final de 6 h de ensaio fotocatalíticos.

### 5.1.3. Fotocatálise heterogênea com luz solar

A eficiência dos pós de perovskite em suspensão como fotocatalisadores foi testada em ensaios simultâneos sob luz solar natural (conforme descrito na secção 3.3.1.3.). Como poluente modelo utilizou-se o AO7. Estes ensaios de degradação foram seguidos por HPLC, que foi utilizado para determinar as concentrações de AO7 e dos possíveis produtos de degradação ácido sulfanílico (AS), 1-amino-2-naftol (NA), ácido maleico (AM), ácido oxâmico (AO) e ácido acético (AA).

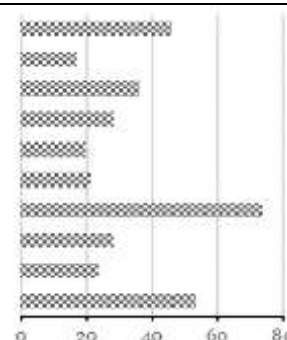
Na Tabela 5.1 podemos verificar as remoções de AO7 obtidas para os ensaios com os diferentes fotocatalisadores ou na ausência de fotocatalisador, isto é, para a fotólise do corante. Apenas as perovesquites BaFeO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>\_PC apresentam remoções em AO7 superiores às observadas durante o ensaio de fotólise. A introdução dos pós dos óxidos metálicos em suspensão leva, na maioria dos casos, a uma absorção dos fotões pelos pós sem que haja ativação das suas propriedades catalíticas, conduzindo apenas à redução da energia disponível para a fotólise. Em relação às perovesquites BaTiO<sub>3</sub>\_MC e BaTiO<sub>3</sub>\_PC verifica-se que a utilização do método de preparação PC faz aumentar a velocidade de remoção de AO7, sendo este aumento provavelmente devido ao menor tamanho de grão, com o consequente aumento da área superficial do catalisador. Efetivamente, esta diferença não é visível na Fig. 4.18. Contudo, o facto de parecer haver alguma agregação de cristais no BaTiO<sub>3</sub>\_PC pode levar a que, uma vez em suspensão aquosa, esta agregação se desfça, levando à existência de grãos com menor dimensão e maior área superficial.

Embora o método de degradação não altere substancialmente o mecanismo de degradação, pois os metabolitos obtidos são semelhantes, no caso do BaTiO<sub>3</sub>\_PC observa-se já o aparecimento de ácido maleico, provavelmente proveniente da posterior degradação do ácido sulfanílico (Tabela 5.1). O corante AO7, por quebra da ligação azo, dá origem aos metabolitos AN e AS. No caso da fotólise não se detetou, por HPLC, a presença de AN, provavelmente porque na presença de luz o AN dimeriza, não sendo o dímero detetado. Na presença dos catalisadores de perovesquite essa dimerização deve ser bastante menor, pois a presença de AN é detetada em concentrações muito superiores à do AS. Uma possível explicação para estes factos é que por fotólise apenas se dá a quebra da ligação azo, seguida da dimerização do AN. Na fotocatalise a dimerização é bastante menor e, após a quebra da ligação azo acontece a degradação do AS em muito maior extensão do que a do AN.

**Tabela 5.1.** Resultados dos ensaios de fotocatalise com energia solar utilizando diferentes perovesquites: concentração de catalisador -0.5 g/L; [AO7]<sub>0</sub> = 5 mg/L; Volume de solução= 50 mL; Duração do ensaio – 4 h.

Ensaio	AN*	AS*	AM*	AO*	AA*	Remoção de AO7 / %
Fotólise		++				
FeTiO <sub>3</sub> , MC_1130 °C, 4 h	++	+				
LaFeO <sub>3</sub> , MC_1130 °C, 4 h	++	+				
La <sub>0.1</sub> Ba <sub>0.9</sub> TiO <sub>3</sub> , MC_1130 °C, 4 h	++	+				
La <sub>0.1</sub> Ba <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.6</sub> O <sub>3</sub> , MC_1130 °C, 4 h	++	+	++	+++		
La <sub>0.1</sub> Ba <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> , MC_1130 °C, 4 h	++	+		++		
BaFeO <sub>3</sub> , MC_1130 °C, 4 h	++	+			+	
BaTiO <sub>3</sub> , MC_1130 °C, 4 h	++	+				
BaTiO <sub>3</sub> , MC_1130 °C, 4+24 h	++	+				
BaTiO <sub>3</sub> , PC_900 °C, 3+3 h	++	+	++			

\* 0,001 mg/L < + < 0,01 mg/L ; 0,01 mg/L < ++ < 0,1 mg/L; +++ > 0,1 mg/L  
AN-1-amino-2-naftol; AS- ácido sulfanílico; AM- ácido maleico; AO- ácido oxâmico; AA- ácido acético



Em relação às perovesquites BaTiO<sub>3</sub>\_MC preparadas com tempos de aquecimento diferentes, observa-se uma redução na remoção de AO7 para a perovesquite com maior tempo de aquecimento, provavelmente devido à redução do tamanho de grão provocada pela coalescência

dos grãos a temperatura elevada, que pode levar à formação de aglomerados ou mesma à sinterização.

A substituição parcial de Ba por La em BaTiO<sub>3</sub>\_MC não produz qualquer alteração nas suas propriedades fotocatalíticas. Uma posterior substituição de Ti por Fe conduz a uma redução na remoção de AO7. Contudo, apenas no caso das perovskites La<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> e La<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> se observa a formação de ácido oxâmico, o que indica um mecanismo de degradação diferente, pois aqui o grupo amina não conduz à formação de amónia (Pacheco *et al.*, 2011).

A Tabela 5.2 mostra os resultados de ensaios de fotólise e de adsorção e fotocatalise, com a perovskite BaFeO<sub>3</sub>\_MC\_1130 °C\_4 h, utilizando energia solar e diferentes concentrações de AO7. Em relação à fotólise, verifica-se que o aumento da concentração inicial de AO7 fez aumentar a velocidade de remoção de AO7 de um modo linear. De facto, se traçarmos, para as 4 h de ensaio, a velocidade média da fotólise ( $v_{med\_F} = [AO7]_{removida}/4$ ) em função da  $[AO7]_o$  obtemos a Eq. 5.1, em que  $v_{med\_F}$  está em mg L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e  $[AO7]$  em mg L<sup>-1</sup>.

$$v_{med\_F} = 0.0812 [AO7]_o + 0.172 \quad (r^2=0,9999) \quad 5.1$$

**Tabela 5.2.** Resultados dos ensaios de fotólise e de adsorção e fotocatalise, com a perovskite BaFeO<sub>3</sub>\_MC\_1130 °C\_4 h, utilizando energia solar e diferentes concentrações de AO7: Massa de catalisador - 0.5 g/L; Volume de solução=50 mL; Duração do ensaio - 4 h.

Ensaio	[AO7] <sub>o</sub> / mg L <sup>-1</sup>	AN*	AS*	AM*	AO*	AA*	Remoção de AO7 / mg L <sup>-1</sup>
Fotólise	5						2.1
	10		++		++		4.0
	20	++	++				7.2
Adsorção**	5						0.6
	10						1.8
	20						3.6
Fotocatalise	5	++	++			+	3.7
	10	++	++	++	+++	+	8.4
	20	++	++		+++	+	17.4

\* 0.001 mg/L < + < 0.01 mg/L; 0,01 mg/L < ++ < 0.1 mg/L; +++ > 0.1 mg/L  
 \*\* Não foram efetuadas determinações por HPLC após adsorção.

Embora este cálculo não seja o mais correto, pois a velocidade que se deveria utilizar seria a instantânea e não a média de 4 h, serve para mostrar que o processo pode ser aproximado a uma cinética de 1ª ordem, sendo o fator determinante da velocidade a concentração do corante em solução. Observa-se ainda que quando a concentração inicial de AO7 aumenta para 10 mg L<sup>-1</sup> começam a formar-se outros metabolitos para além dos habituais AN e AS, pois o facto de estes existirem em maior quantidade vai potenciar a sua posterior degradação, com formação de ácido oxâmico. Para a concentração inicial de AO7 de 20 mg L<sup>-1</sup>, a velocidade de formação de AN deve ser superior à velocidade de dimerização, levando à sua deteção no fim do ensaio. Contudo, esta duplicação da concentração inicial de AO7 fez com que a principal reação seja a quebra da ligação azo, sem posterior degradação dos metabolitos formados.

Quanto aos ensaios de adsorção, com a duração de 1 h, observa-se um aumento da quantidade adsorvida com o aumento da concentração inicial de AO7. Se fizermos um raciocínio idêntico ao efetuado para os dados de fotólise, chegamos à Eq. (5.2), que representa a velocidade média de adsorção no período de 1 h em função da concentração inicial de AO7.







$$V_{\text{med\_Ad}} = 0.200 [\text{AO7}]_0 - 0.350 \quad (r^2=0,993) \quad 5.2$$

Também para os ensaios de fotocatalise com BaFeO<sub>3</sub> se observa um aumento da velocidade de remoção de AO7 com a sua concentração inicial. Se traçarmos a velocidade média de fotocatalise, para as 4 h de ensaio, em função da concentração inicial de AO7, obtemos a Eq. 5.3 que mostra que a velocidade média de fotodegradação catalítica é semelhante à velocidade média de adsorção, sugerindo que o passo controlador do processo fotocatalítico possa ser a adsorção, nomeadamente, a difusão da molécula de corante até ao local de adsorção na superfície do catalisador.

$$V_{\text{med\_FC}} = 0.227 [\text{AO7}]_0 - 0.202 \quad (r^2=0,9999) \quad 5.3$$

Ainda para a fotocatalise, verifica-se que para as concentrações iniciais de AO7 superiores há uma degradação evidente dos metabolitos primários (AN e AS), com formação de vários ácidos carboxílicos.

**Tabela 5.3.** Resultados dos ensaios de fotocatalise com as perovesquites BaFeO<sub>3</sub>\_MC e BaTiO<sub>3</sub>\_PC, com diferentes quantidades de perovesquite em suspensão, utilizando energia solar: [AO7]<sub>0</sub>=5 mg/L; Volume de solução= 50 mL; Duração do ensaio – 4 h.

Ensaio	[Perovs.] / mg L <sup>-1</sup>	AN*	AS*	AM*	AO*	AA*	Remoção de AO7 / mg L <sup>-1</sup>
BaFeO <sub>3</sub> _MC_1130 °C_4 h	250	++	++		++	+	 0.3
	500	++	++			+	 3.7
	750	++	+	++	++	+	 1.6
BaTiO <sub>3</sub> _PC_900 °C_3+3 h	250		+	++	++		 0.8
	500	++	+	++			 2.7
	750		+				 1.6

\* 0.001 mg/L < + < 0.01 mg/L; 0.01 mg/L < ++ < 0.1 mg/L; +++ > 0.1 mg/L

A Tabela 5.3. contém os resultados dos ensaios de fotocatalise com as perovesquites BaFeO<sub>3</sub>\_MC e BaTiO<sub>3</sub>\_PC, com diferentes quantidades de perovesquite em suspensão. Em relação à quantidade de perovesquite usada verifica-se um aumento da remoção de corante com o aumento da concentração de BaFeO<sub>3</sub> em suspensão, talvez porque o passo controlador seja a adsorção e há maior adsorção nesta perovesquite quando se usa maior quantidade de perovesquite. O mesmo comportamento já não se verifica para a BaTiO<sub>3</sub>, que embora mostre um aumento da remoção de corante quando aumentamos a concentração de suspensão de 250 para 500 ppm, apresenta menor remoção perante uma concentração de perovesquite de 750 ppm em

relação aos 500 ppm. A justificação para este comportamento será a existência de uma saturação de pós brancos neste ensaio que vai impedir que parte da luz seja usada, sendo antes refletida. De notar que os pós de BaFeO<sub>3</sub> são escuros. Assim, o aumento da atividade fotocatalítica pode ser atribuído ao aumento da disponibilidade do sítio ativo, que permite que mais moléculas de corante possam ser adsorvidas na superfície do fotocatalisador (Kappadan *et al.*, 2016; Bresolin *et al.*, 2019). No caso da BaFeO<sub>3</sub> não foi atingido o limite de concentração que potencia a fotocatalise. A diminuição da atividade após aumento da quantidade de fotocatalisador pode ser atribuída à diminuição da intensidade de penetração da radiação luminosa (Kappadan *et al.*, 2016; Bresolin *et al.*, 2019), que pode ser dificultada ou mesmo refletida (dispersa), afetando a área fotossensível. Para além disso, uma redução de fótons pode levar a uma diminuição na taxa de degradação (Bresolin *et al.*, 2019).

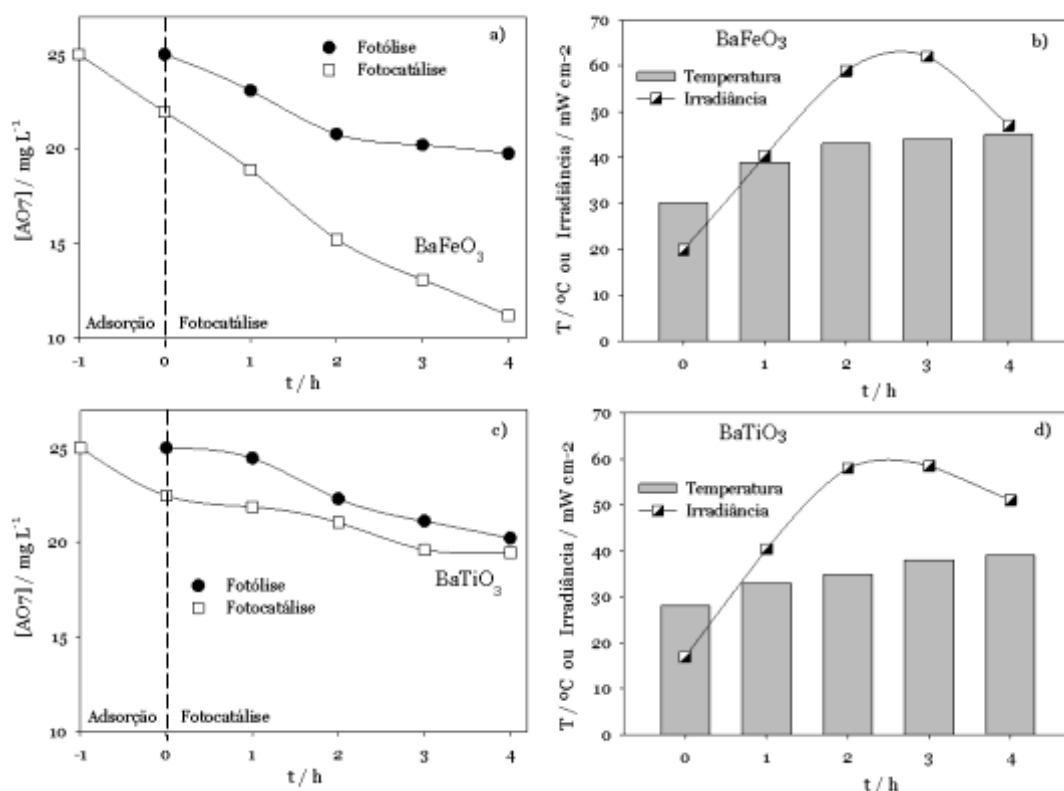
As perovskites BaFeO<sub>3</sub>\_MC e BaTiO<sub>3</sub>\_PC foram também testadas na fotodegradação do AO7, 25 ppm, com luz solar para volumes de ensaio superiores (Tabela 5.4 e Fig. 5.10). Como já tinha sido observado na tabela 5.3 para volume de ensaio menor, os ensaios de fotocatalise apresentam remoções em AO7 superiores às observadas durante os ensaios de fotólise. No caso da perovskite BaFeO<sub>3</sub>\_MC, a velocidade de remoção de AO7 durante a fotocatalise segue um andamento muito semelhante ao da adsorção, o que parece indicar que o passo controlador é o da adsorção. Contudo, este não parece ser o caso da fotocatalise com BaTiO<sub>3</sub>\_PC, verificando-se uma redução da velocidade de eliminação de AO7 quando o catalisador é introduzido na solução, após o período de 1 h de adsorção. Em relação aos dois ensaios de fotólise, a remoção de AO7 é mais rápida no ensaio apresentado na Fig. 5.10 a) do que em c). Uma possível explicação para este facto pode estar nos valores de temperatura superiores na fase inicial do ensaio (Fig. 5.10, b e d). Quanto à redução na velocidade de remoção de AO7 observada a partir das 2 h de ensaio, deve ser devida à redução acentuada na irradiância na parte final do ensaio. Em relação aos metabolitos formados, verifica-se, mais uma vez, que na fotólise não se observa a presença de NA, pois deve dimerizar na presença da luz e ausência de catalisador.

**Tabela 5.4.** Resultados dos ensaios de fotólise e fotocatalise com energia solar: massa de catalisador – 100 mg; [AO7]<sub>0</sub> = 25 mg/L; Volume de solução=200 mL; Duração do ensaio – 4 h.

Ensaio	AN*	AS*	AA*
Fotólise		++	
BaFeO <sub>3</sub> , MC_1130 °C, 4 h	++	++	+
BaTiO <sub>3</sub> , PC_900 °C, 3+3 h	++	++	

\* 0,001 mg/L < + < 0,01 mg/L; 0,01 mg/L < ++ < 0,1 mg/L; +++ > 0,1 mg/L

As perovskites podem manifestar diferentes comportamentos fotocatalíticos perante diferentes temperaturas, e a BaFeO<sub>3</sub> mostrou apresentar melhores resultados a temperaturas mais elevadas e a BaTiO<sub>3</sub>, contrariamente, piora a sua atividade fotocatalítica com o aumento da temperatura (Rodrigues *et al.*, 2020).



**Figura 5.10.**

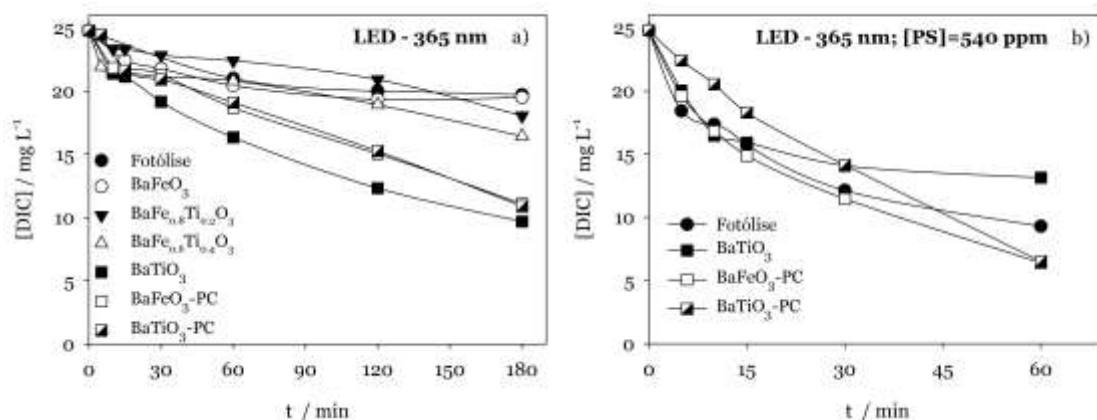
Decaimento da concentração de AO7 ao longo do tempo para os ensaios solares com BaFeO<sub>3</sub> (a) e BaTiO<sub>3</sub> (c), por análise de absorvância a 484 nm; Variação da temperatura e da irradiância da luz solar para os ensaios com BaFeO<sub>3</sub> (b) e BaTiO<sub>3</sub> (d).

#### 5.1.4. Reator LED

As perovskites BaTiO<sub>3</sub>\_MC, BaTiO<sub>3</sub>\_PC, BaFe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>\_MC, BaFe<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>\_MC, BaFeO<sub>3</sub>\_MC e BaFeO<sub>3</sub>\_PC foram testadas em ensaios de degradação fotocatalítica, em suspensão, com um reator LED (conforme secção 3.3.1.4). Os ensaios foram conduzidos na ausência e presença de persulfato e o poluente modelo estudado foi o diclofenac, 25 ppm.

A Fig. 5.11 a) apresenta o decaimento da concentração de diclofenac ao longo das experiências de degradação fotocatalítica usando as perovskites preparadas pelo método cerâmico. Os ensaios realizados com BaTiO<sub>3</sub>-MC atingiram as maiores taxas de remoção, seguidos pelos ensaios realizados com BaFe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>-MC e BaFe<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-MC. Os testes realizados com

BaFeO<sub>3</sub>-MC apresentaram remoção de diclofenac semelhante à fotólise. De acordo com os resultados, a taxa de degradação do diclofenac aumentou com o teor de Ti na estrutura



**Figura 5.11.**

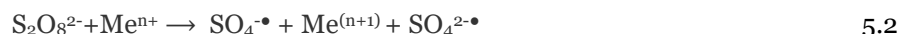
Decaimento de diclofenac (DIC) ao longo do tempo para os ensaios com LED com os diferentes fotocatalisadores na ausência de persulfato (a) e na presença de persulfato (b).

perovesquítica BaFe<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>. Esse comportamento pode estar relacionado com o facto de, nas perovesquites estudadas, o par Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> na superfície dos catalisadores ser mais facilmente interconvertido do que o par Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>4+</sup>, sendo especialmente ativado pela radiação UV.

Em relação às perovesquites preparadas pelo método de polimerização de complexos, foram observados decaimentos de concentração de diclofenac similares ao usar BaTiO<sub>3</sub>\_PC e BaFeO<sub>3</sub>\_PC (Fig. 5.11), não mostrando diferença pela presença de Ti ou Fe. Remoções de diclofenac de aproximadamente 56% contra os 20% alcançados por fotólise mostram que ambas perovesquites apresentam boa atividade catalítica para degradação de diclofenac. Foi a BaTiO<sub>3</sub>\_MC que apresentou a maior remoção de diclofenac (62%). De facto, este resultado pode ser explicado com base no menor tamanho de partícula do BaTiO<sub>3</sub>\_MC face ao do BaFeO<sub>3</sub>\_PC (Fig. 4.18), e à existência de Ti, que melhora o processo fotocatalítico e, portanto, o resultado deve resultar da influência da área superficial e da capacidade catalítica. É importante realçar que BaFeO<sub>3</sub>\_PC tem estrutura cúbica e BaFeO<sub>3</sub>\_MC hexagonal.

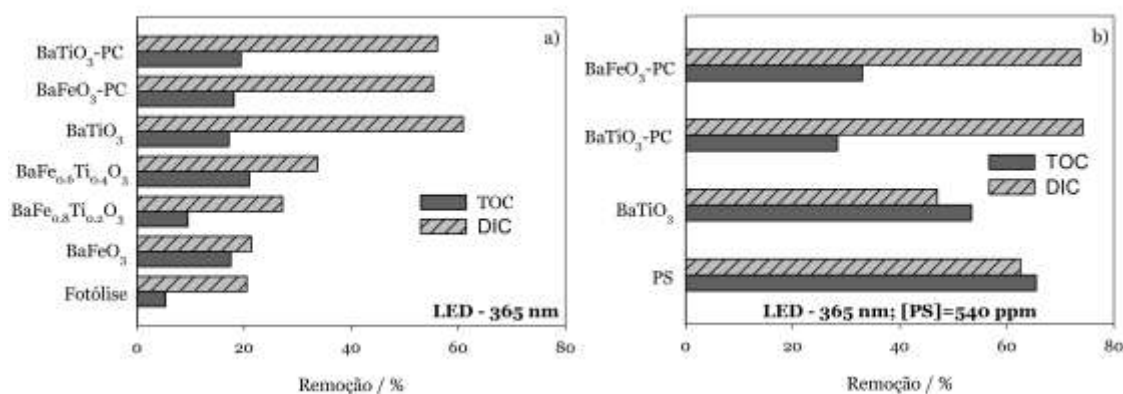
Com o objetivo de melhorar a taxa de degradação fotocatalítica, foram realizados testes com adição de persulfato, utilizando as perovesquites que atingiram maiores remoções de diclofenac. A Fig. 5.11b apresenta os decaimentos da concentração de diclofenac obtidos nessas experiências. Como se pode observar, o desempenho catalítico da perovesquite preparada pelo método cerâmico BaTiO<sub>3</sub>\_MC foi prejudicado pela presença de persulfato, apresentando menores taxas de remoção de diclofenac do que a fotólise com persulfato. Quando as perovesquites preparadas pelo método PC foram usadas, a presença de persulfato aumentou as taxas de remoção de DIC e, como observado anteriormente para as experiências realizadas sem adição de persulfato, foram obtidas remoções semelhantes de diclofenac com as duas perovesquites em menor tempo de ensaio. Entretanto, na presença de persulfato, o BaFeO<sub>3</sub>\_PC

apresentou maiores taxas de remoção ao longo dos ensaios que o BaTiO<sub>3</sub>\_PC. Esse fato deve estar relacionado com a capacidade de Ti e Fe participarem na reação da Eq. 5.2, onde Me são metais de transição que atuam como catalisadores (Wang *et al.*, 2017).



Quando os resultados da remoção de TOC são analisados (Fig. 5.12a), pode observar-se que, apesar de haver um aumento na remoção de TOC pela presença das perovesquites, a remoção de TOC foi inferior a 22% para todas as perovesquites estudadas. Além disso, as perovesquites que apresentaram maiores remoções de diclofenac atingiram menores taxas de mineralização, indicando que a degradação do diclofenac ocorreu por oxidação parcial (conversão) e não por mineralização completa. A maior taxa de mineralização foi alcançada pelo BaFeO<sub>3</sub>\_MC, não devido à maior remoção de TOC, quando comparado aos outros perovesquites, mas à menor taxa de degradação do diclofenac.

Em relação às remoções de TOC com adição de persulfato (Fig. 5.12b), observou-se um aumento na presença deste oxidante. A maior remoção de TOC foi obtida para a fotólise com persulfato, indicando o alto potencial desta espécie oxidante para a mineralização completa da diclofenac.



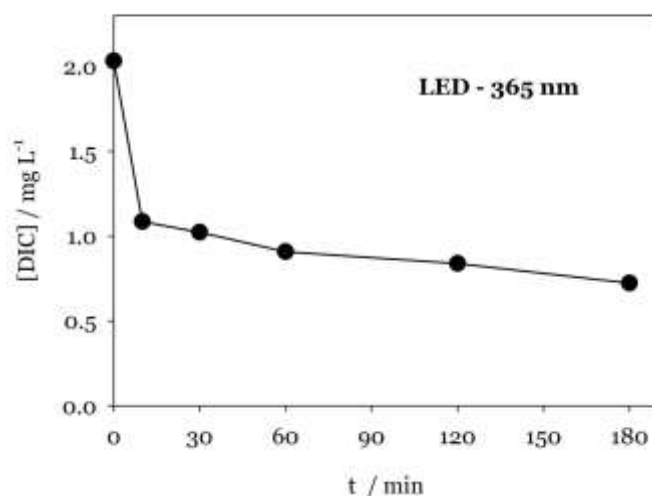
**Figura 5.12.**

Decaimento de DIC e TOC após 6 h com os diferentes fotocatalisadores na ausência de persulfato (a) e na presença de persulfato (b).

A presença de BaTiO<sub>3</sub>\_MC dificultou a ação do persulfato, levando a menores remoções de diclofenac e de TOC. Ainda, os ensaios com BaTiO<sub>3</sub>\_MC levaram à segunda maior remoção de TOC (acima de 55%) e à maior taxa de mineralização, mostrando mais uma vez o potencial dessa perovesquite para a mineralização completa do DIC. Por outro lado, as perovesquites preparadas pelo método PC apresentaram as menores taxas de remoção e mineralização de TOC. Entre eles, o BaFeO<sub>3</sub>\_PC apresentou resultados ligeiramente melhores.

Atendendo aos resultados apresentados, a perovesquite BaTiO<sub>3</sub>\_MC foi escolhida para realizar um ensaio de degradação fotocatalítica utilizando água mineral comercial para consumo humano enriquecida com diclofenac, na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup>, sem ativação por persulfato. A taxa de remoção de diclofenac, apresentada na Fig. 5.13, mostra que, após 10 min de degradação fotocatalítica, a concentração de diclofenac foi reduzida para 1,1 mg L<sup>-1</sup>,

correspondendo a uma remoção de 45%, e após 180 min foi de 0,75 mg L<sup>-1</sup>, o que corresponde a 62,5% de remoção.



**Figura 5.13.**

Decaimento da concentração de DIC (2 ppm inicial) em água de matriz conhecida, com BaTiO<sub>3</sub>\_MC e LED.

Assim, todas as perovskites testadas, independentemente do método de preparação, foram capazes de realizar degradação fotocatalítica do diclofenac com radiação UV-LED. Parece que o mecanismo de degradação envolve uma etapa inicial, na qual o diclofenac é adsorvido na superfície do fotocatalisador, sendo esta etapa semelhante para todas as perovskites testadas. Depois disso, a atividade de cada fotocatalisador causa a degradação do diclofenac com velocidades de remoção diferentes. As melhores taxas de remoção de diclofenac foram obtidas com BaTiO<sub>3</sub> (MC > PC) e BaFeO<sub>3</sub> (PC). Na presença de persulfato, as perovskites ativam o persulfato, aumentando a taxa de degradação de diclofenac, uma vez que o diclofenac pode ser degradado na superfície dos catalisadores, por fotocatalise, e no seio da solução, por um mecanismo indireto, por meio de persulfato ativado.

A perovskite BaTiO<sub>3</sub>\_MC também foi capaz de realizar a degradação fotocatalítica de diclofenac com radiação UV-LED numa matriz real, mostrando a potencialidade deste processo de oxidação para depuração de águas naturais.

## 5.2 - Ensaio com fotoânodos e diferentes tipos de radiação

**Radiação UV.** Os resultados dos ensaios de degradação do AO7 por fotoeletrocatalise com TiO<sub>2</sub>NTs e perovskites preparados por diferentes técnicas sobre TiO<sub>2</sub>NTs, usando radiação UV (descritos na secção 3.3.2.), encontram-se na Tabela 5.5. Os resultados de eletrocatalise são apresentados nesta tabela, embora tenham sido efetuados na ausência de qualquer radiação.

Nos ensaios realizados com os TiO<sub>2</sub>NTs o melhor resultado foi obtido para a fotoeletrocatalise (96%), que mostra uma sinergia muito positiva entre a fotocatalise (61%) e a eletrocatalise (28%). A observação dos espectros de absorvância no UV-Vis das amostras recolhidas ao longo dos ensaios mostram um decaimento idêntico ao longo de todo o espectro (Fig. 5.14), que sugere que os metabolitos formados durante a degradação são também degradados, sobretudo os que contêm anéis aromáticos. O mesmo acontece com a fotólise, cujos resultados são também apresentados na Fig. 5.14 para comparação. Contudo, as remoções bastante menores de TOC mostram que a amostra final ainda contém matéria orgânica, provavelmente formada por cadeias alifáticas curtas.

Uma melhor visualização do decaimento da absorvância ao longo de todos os ensaios cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.5 pode ser conseguida na Fig. 5.15, onde se apresenta o referido decaimento para todos os ensaios medido na zona do visível, a 484 nm, e na zona do UV, a 310 nm.

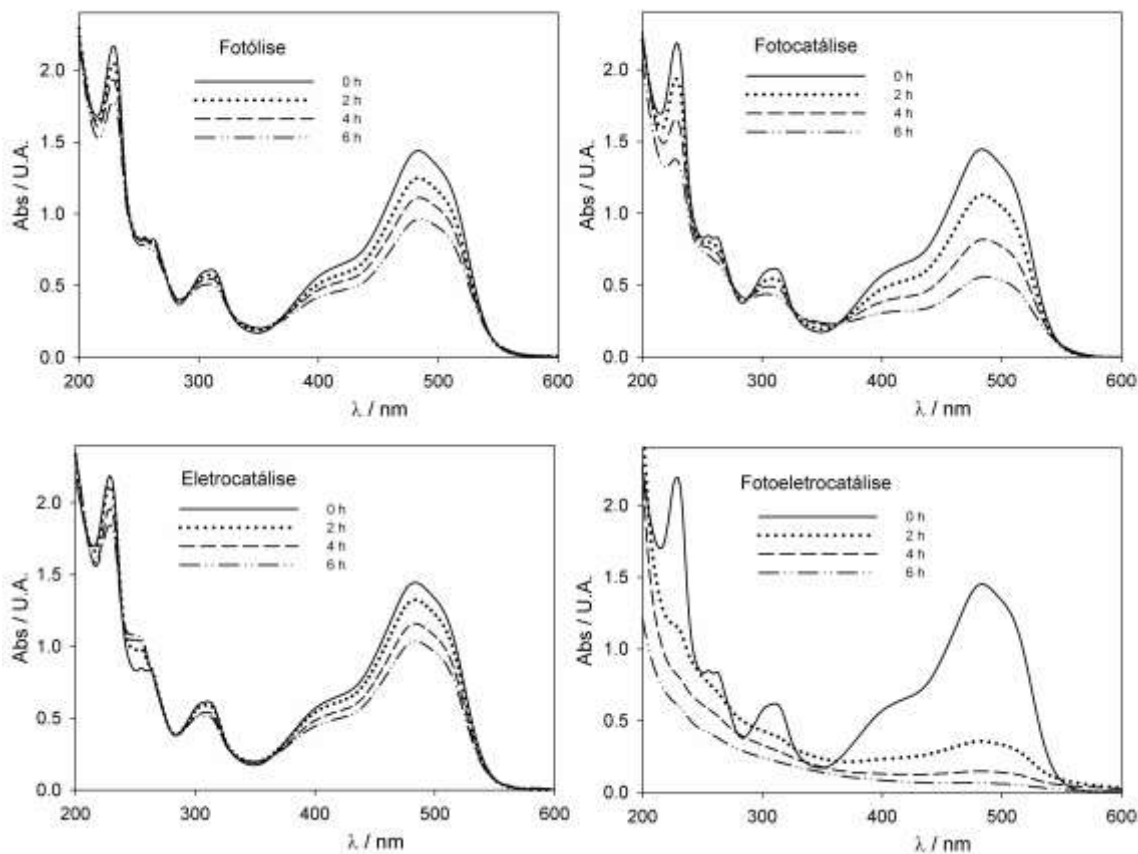
**Tabela 5.5.** Resultados dos ensaios de fotoeletrodegradação com lâmpada UV utilizando como fotoânodos TiO<sub>2</sub>NTs e perovesquites preparados por diferentes técnicas sobre TiO<sub>2</sub>NTs. [AO7]<sub>0</sub> = 25 mg/L; Volume de solução=170 mL; Eletrólito – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,5 g/L; Duração do ensaio – 6 h.

Processo	Fotoânodo	Remoção AO7 / %	Remoção TOC / %
Fotólise	--	33	6
Fotocatalise	TiO <sub>2</sub> NTs	61	9
	TiO <sub>2</sub> NTs /La <sub>0,6</sub> Ba <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> *	42	7
	TiO <sub>2</sub> NTs /La <sub>0,6</sub> Ba <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> **	23	0
	TiO <sub>2</sub> NTs /BaTiO <sub>3</sub> ***	34	0
Eletrocatalise	TiO <sub>2</sub> NTs	28	13
	TiO <sub>2</sub> NTs /La <sub>0,6</sub> Ba <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> *	44	9
	TiO <sub>2</sub> NTs /La <sub>0,6</sub> Ba <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> **	49	12
	TiO <sub>2</sub> NTs /BaTiO <sub>3</sub> ***	36	0
Fotoeletrocatalise	TiO <sub>2</sub> NTs	96	37
	TiO <sub>2</sub> NTs /La <sub>0,6</sub> Ba <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> *	60	0
	TiO <sub>2</sub> NTs /La <sub>0,6</sub> Ba <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> **	63	18
	TiO <sub>2</sub> NTs /BaTiO <sub>3</sub> ***	53	0
	TiO <sub>2</sub> NTs /LaFeO <sub>3</sub> **	60	12

\*Slurry-paint; \*\* Dopagem anódica; \*\*\* Reação hidrotérmica

Em relação à degradação do corante AO7 nos fotoânodos preparados com perovesquites (Tabela 5.5 e Fig. 5.15), os resultados de fotocatalise e fotoeletrocatalise foram sempre inferiores aos observados com TiO<sub>2</sub>NTs, tanto para a remoção do AO7, medida como remoção de absorvância a 484 nm, como para a remoção de TOC. Contudo, na eletrocatalise os resultados melhoram quando os nanotubos de dióxido de titânio são cobertos pelas perovesquites, independente do método utilizado na preparação do fotoânodo e da perovesquite utilizada. Esta diferença de comportamento deve ser devida à *Eg* dos diferentes fotoânodos, que são mais ou menos adequadas à utilização de radiação UV, tornando-os mais ou menos adequados para processos

envolvendo fótons, e da condutividade dos materiais, que lhes confere um comportamento diferente em eletrocatalise.



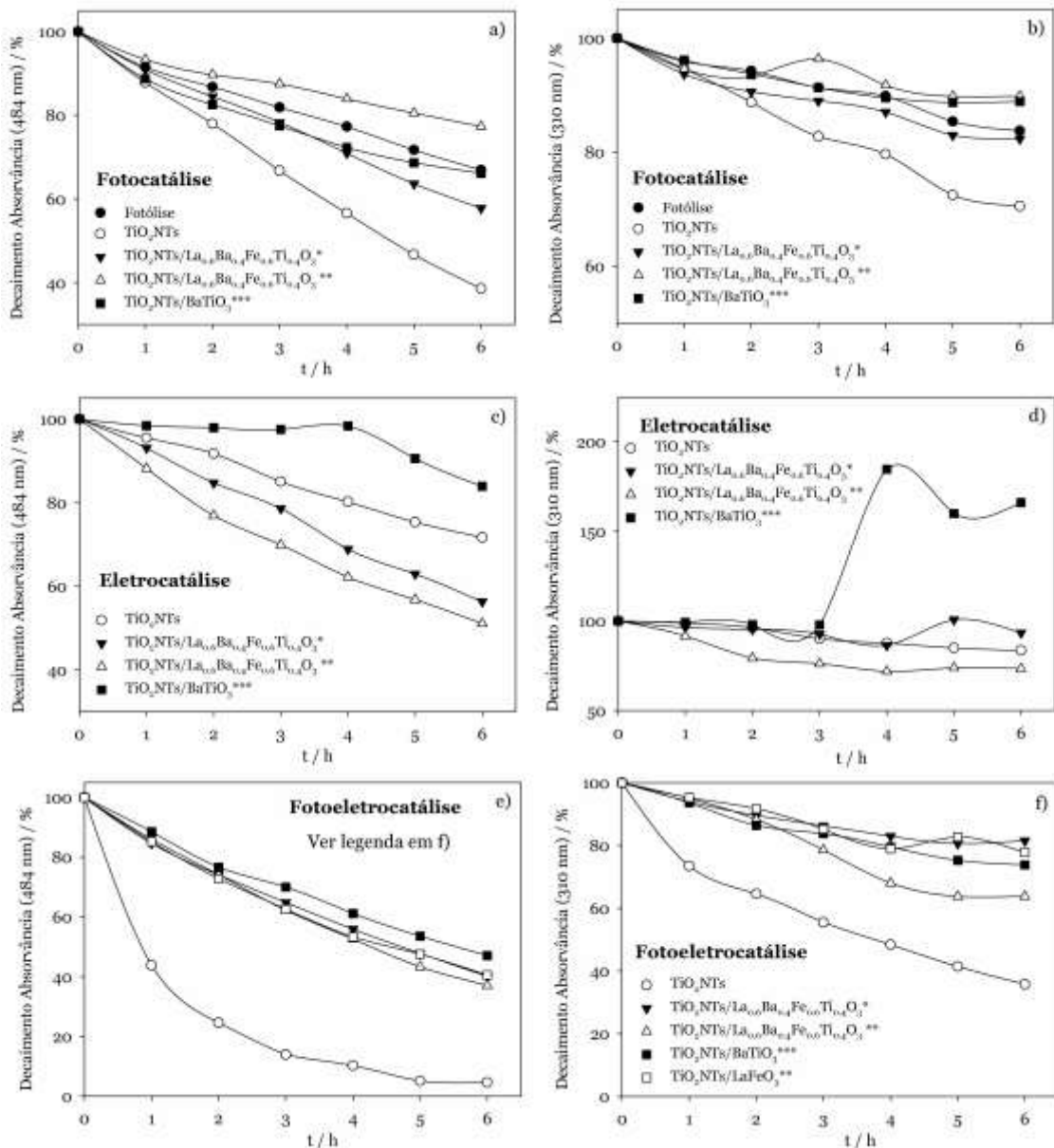
**Figura 5.14.**

Decaimento da absorvância para os ensaios de fotólise e foto-, eletro-, e fotoeletrocatalise com  $\text{TiO}_2\text{NTs}$ .

Nos ensaios onde se usa a perovskite  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  verifica-se que a diferença na sua preparação só se manifesta nos ensaios de fotocatalise, sendo as diferenças praticamente desprezáveis quando existe aplicação de corrente eléctrica. Para os ensaios de fotoeletrocatalise é possível constatar que adicionar a perovskite à placa de  $\text{TiO}_2\text{NTs}$  apenas prejudica a sua eficácia. Contudo, mesmo para os fotoânodos de perovskites observou-se sempre um aumento da eficiência quando se complementa fotocatalise com a eletrocatalise.

Nos casos em que é possível tecer comparações entre os diferentes métodos de preparação dos fotoânodos -  $\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  - verifica-se que a dopagem anódica apresenta resultados ligeiramente melhores nos processos envolvendo aplicação de corrente eléctrica, enquanto que o método de preparação por *slurry-paint* é mais eficaz quando apenas está envolvida radiação UV. Este facto deve estar relacionado com as diferentes áreas superficiais da perovskite depositada sobre o substrato de  $\text{TiO}_2\text{NTs}$  dependendo do método utilizado.

A  $\text{BaTiO}_3$  apresenta um comportamento anômalo durante a eletrocatalise, pois a partir da quarta hora o decaimento a 484 nm é acentuado, enquanto que a 310 nm há um aumento de



**Figura 5.15.**

Decaimento da absorvância, medida a 484 (a,c,e) e 310 nm (b,d,f), observado ao longo dos ensaios de degradação do AO7 com luz UV, com diferentes fotoânodos e métodos de preparação. \* Slurry-paint; \*\* Dopagem anódica; \*\*\* Reação hidrotérmica.

absorvância. Provavelmente há apenas quebra da ligação azo com formação de AS e NA.

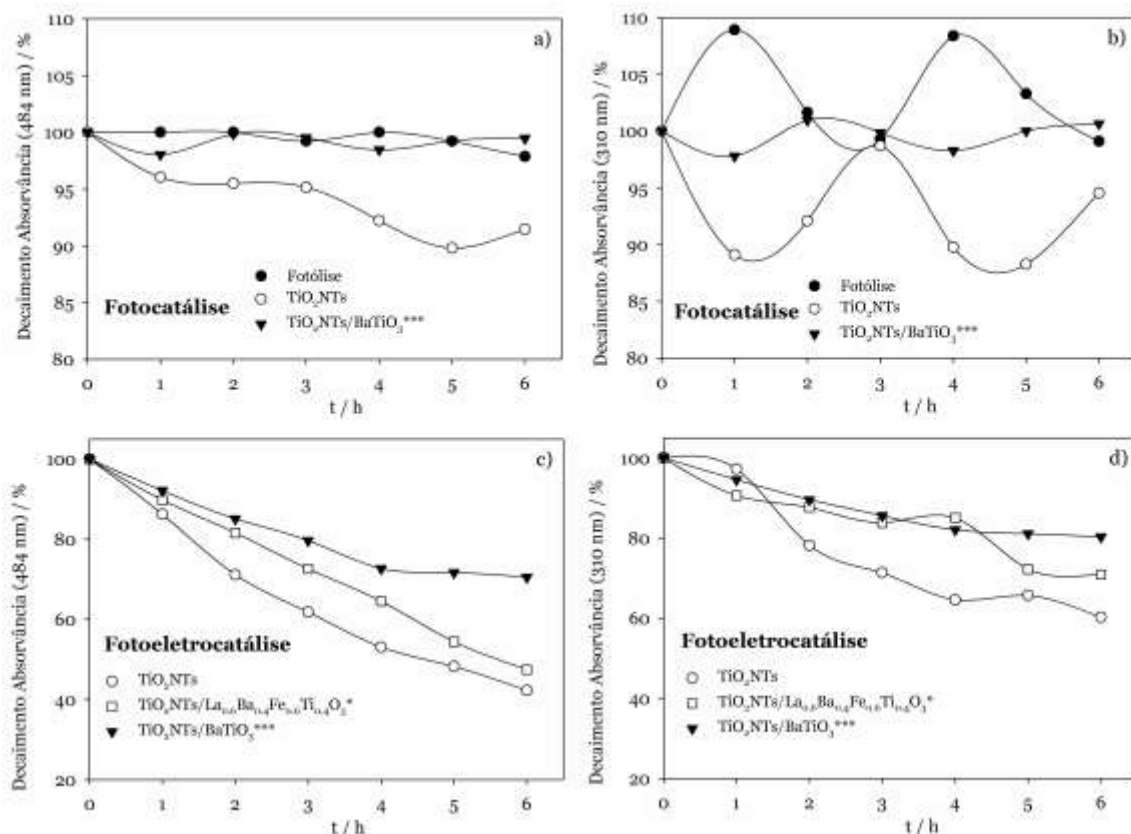
**Radiação Visível.** Os resultados dos ensaios de degradação do AO7 por fotocatalise e fotoeletrocatalise com  $\text{TiO}_2\text{NTs}$  e perovskites preparados por diferentes técnicas sobre  $\text{TiO}_2\text{NTs}$ , usando radiação visível (descritos na secção 3.3.2.), encontram-se na Tabela 5.6 e na Fig. 5.16.

Tal como quando se utilizou radiação UV (Tabela 5.5), os melhores resultados quer de remoção de AO7 quer de TOC, foram obtidos com TiO<sub>2</sub>NTs, embora fiquem bastante aquém dos obtidos sob efeito da UV. Em relação à fotólise, também é mais eficiente com radiação UV do que com visível. Quando se comparam os resultados obtidos com TiO<sub>2</sub>NTs/La<sub>0,6</sub>Ba<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,6</sub>Ti<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub>, preparado por *slurry-paint*, por fotoeletrocatalise UV e Vis verifica-se que a radiação UV potencia a fotoeletrocatalise provavelmente porque potencia o processo de fotólise.

**Tabela 5.6.** Resultados dos ensaios de degradação com lâmpada de solário (radiação visível): [AO7]<sub>0</sub> = 25 mg/L; Volume de solução=170 mL; Eletrólito – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,5 g/L; Duração do ensaio – 6 h.

Processo	Fotoânodo	Remoção AO7	Remoção TOC
		/ %	/ %
Fotólise	Não se aplica	2	0
Fotocatalise	TiO <sub>2</sub> NTs	9	0
	TiO NTs/BaTiO <sub>3</sub> ***	1	0
Fotoeletrocatalise	TiO <sub>2</sub> NTs	58	16
	TiO <sub>2</sub> NTs/La <sub>0,6</sub> Ba <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub> *	53	5
	TiO <sub>2</sub> NTs/BaTiO <sub>3</sub> ***	29	0

\* *Slurry-paint*; \*\*\* Reação hidrotérmica



**Figura 5.16.** Decaimento da absorvância, medida a 484 (a,c) e 310 nm (b,d), observado ao longo dos ensaios de degradação do AO7 com luz visível, com diferentes fotoânodos e métodos de preparação. \*Slurry-paint; \*\*\*Reação hidrotérmica.

Em relação aos dados apresentados na Fig. 5.16, observa-se um andamento muito irregular para o decaimento da absorvância a 310 nm, que deve estar relacionado com quebra da ligação azo, que leva a um aumento da absorvância a 310 nm, por aumento da concentração de aromáticos, seguida da destruição dos sistemas aromáticos, sem haver, contudo, qualquer mineralização significativa da carga orgânica, uma vez que a remoção de TOC é residual.

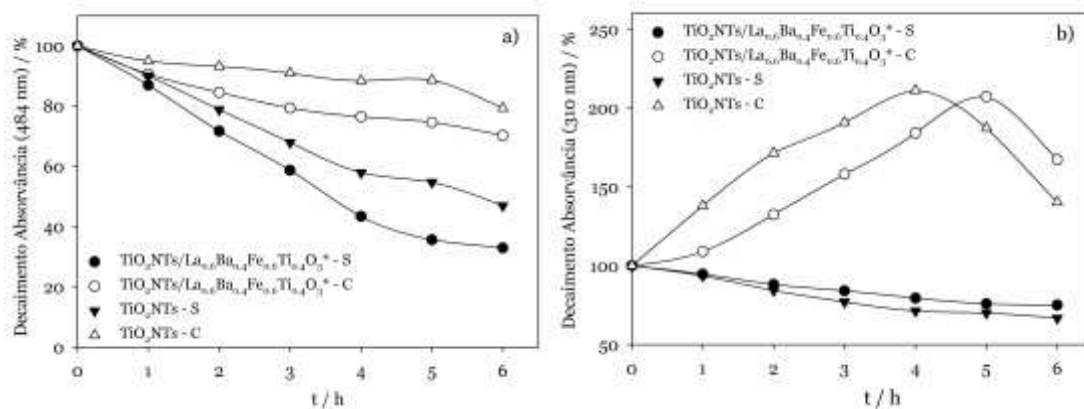
**Radiação UV-Vis.** Os resultados dos ensaios de degradação do AO7 por fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise com TiO<sub>2</sub>NTs e perovesquites preparados por diferentes técnicas sobre TiO<sub>2</sub>NTs, na presença simultânea de radiação UV e visível (descritos na secção 3.3.2), encontram-se na Tabela 5.7 e na Fig. 5.17. Estes ensaios foram realizados na presença de diferentes eletrólitos.

A Tabela 5.7 mostra que as melhores taxas de remoção com a lâmpada de UV-Vis foram obtidas nos ensaios com TiO<sub>2</sub>NTs/La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>, nos ensaios de fotoeletrocatalise na presença de sulfato de sódio como eletrólito (61%).

**Tabela 5.7.** Resultados dos ensaios de degradação com lâmpada UV-Vis, com diferentes eletrólitos:  $[AO7]_0 = 25 \text{ mg/L}$ ; Volume de solução=170 mL; Duração do ensaio – 6 h.  $TiO_2NTs/La_{0.6}Ba_{0.4}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3$  obtida por *Slurry-paint*.

Processo	Fotoânodo	Eletrólito <sup>a</sup>	Remoção AO7 / %
Fotólise	--	--	4,6
	--	Sulfato	6,0
	--	Cloreto	0
Fotocatálise	$TiO_2NTs$	--	4,5
	$TiO_2NTs/La_{0.6}Ba_{0.4}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3^*$	Cloreto	0
		Sulfato	0
		Cloreto	0
Eletrocatalise	$TiO_2NTs$	Sulfato	53
		Cloreto	21
	$TiO_2NTs/La_{0.6}Ba_{0.4}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3^*$	Sulfato	44
		Cloreto	30
Fotoeletrocatalise	$TiO_2NTs$	Sulfato	59
	$TiO_2NTs/La_{0.6}Ba_{0.4}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3^*$	Sulfato	61

\* *Slurry-paint*; <sup>a</sup>Sulfato – 2,5 g/L de  $Na_2SO_4$ ; Cloreto – 3,09 g/L de NaCl



**Figura 5.17.**

Decaimento de AO7 com luz UV-Visível, com os diferentes eletrólitos s- Sulfatos e C- cloretos e diferentes fotoeletrocatalise de  $TiO_2NTs$  e  $TiO_2NTs/La_{0.6}Ba_{0.4}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3$  obtida por *Slurry-paint*; a 484 nm a) e a 310 nm b).

Em relação aos dados apresentados na Fig. 5.17, verifica-se que na presença de sulfatos há um decaimento regular da absorvância tanto a 484 como a 310 nm, o que é indicador da destruição da ligação azo e dos sistemas aromáticos daí resultantes.

Em suma, para os ensaios  $TiO_2NTs$  a melhor remoção de AO7 ocorre no ensaio de fotoeletrocatalise com luz UV, sendo de 96% e diminuindo bastante quando se muda a lâmpada e se introduz luz visível (58% com radiação visível e 59% com radiação UV-Vis). Nestes últimos dois casos a influência da luz é pouco significativa, uma vez que a eletrocatalise contribui com

53% da remoção. Os ensaios com  $\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  na luz UV-Vis tem uma remoção (61%) bastante próxima do sucedido para  $\text{TiO}_2\text{NTs}$  na fotoelectrodegradação. No entanto, esse valor decresce quando a radiação é visível e mantém-se com radiação UV. Também para  $\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{BaTiO}_3$ , os ensaios com luz UV são os mais promissores. A luz UV mostra-se a mais eficaz para estes elétrodos, sendo nesta que a maior remoção de TOC ocorre.

# Capítulo 6

## Conclusões

Este trabalho constou essencialmente de duas partes: preparação e caracterização de materiais perovskíticos da família  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ , com  $0 \leq x, y \leq 1$ ; aplicação em fotoeletrocatalise, com diferentes fontes de radiação, dos materiais policristalinos preparados.

No estudo relacionado com a preparação de materiais foram sintetizados 45 pós pelo método cerâmico e 4 pelo método de polimerização de complexos. Alguns destes materiais ainda foram sintetizados em diferentes condições experimentais de temperatura e tempo de calcinação. A caracterização de todos estes materiais foi efetuada por recurso a DRX, SEM, EDS e refletância difusa.

Na parte da preparação foi dada especial ênfase as perovskites “mãe”  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaFeO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  e  $\text{LaFeO}_3$ . Em relação a estas perovskites foram obtidas as seguintes conclusões:

- Independentemente do método de preparação MC ou PC,  $\text{BaTiO}_3$  cristaliza no sistema cúbico  $P_{m-3m}$ , embora quando preparada pelo método de PC à temperatura de calcinação de 900 °C seja possível verificar a presença de uma fase secundária ortorrômbica, correspondente a  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ .
- $\text{BaFeO}_3$  exibe diferentes estruturas predominantes consoante o método de síntese, sendo hexagonal quando sintetizada por MC, independentemente da duração do aquecimento, mas quando a síntese ocorre pelo método de polimerização de complexos a 900 °C verifica-se uma predominância da estrutura cúbica.
- $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  cristaliza no sistema monoclinico e  $\text{LaFeO}_3$  no sistema ortorrômbico.
- A perovskite  $\text{BaFeO}_3$  é a que mostra menor alteração da morfologia com o método de preparação.
- Em relação a  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sintetizadas pelo método de polimerização de complexos verifica-se grande amplitude de tamanho de grão, formando-se grandes aglomerados de partículas.
- As perovskites  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaFeO}_3$  sintetizadas pelo método cerâmico são as que apresentam grãos maiores, afastando-se a sua morfologia da maior parte das perovskites desta família.

De um modo geral concluiu-se que a maioria das perovskites preparadas não corresponde a uma fase pura, mas a uma mistura de fases. De realçar que não era objetivo deste trabalho estudar limites de solubilidade. É possível verificar uma tendência de estrutura predominante igual à da estrutura da perovskite “mãe” mais próxima. Assim, as estruturas predominantes nos diferentes elementos preparados mostram uma relação com  $(x,y)$  que é a seguinte: (0,0) cúbica; (1,0) monoclinica; (1,1) ortorrômbica; (0,1) hexagonal; para  $y=1$  e  $0.2 \leq x \leq 0.6$ , tetragonal.

É possível detectar a formação de fases secundárias em algumas das peroveskites sintetizadas:  $\text{BaO}(\text{TiO}_2)_2$  monoclinica;  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  monoclinica;  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  ortorrômbica;  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  cúbica. Para além disso, verifica-se a presença de vestígios de reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A morfologia das peroveskites que apresentam estrutura tetragonal, e em que o elemento titânio não está presente, é bastante semelhante, apresentando valores médios de tamanho de grão aproximados.

As peroveskites testadas apresentam grande variação na dimensão dos cristalitos, sendo que, o aumento do tempo de aquecimento e/ou da temperatura de calcinação levam a um aumento no tamanho dos cristalitos. A série  $(\text{La},\text{Ba})\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  corresponde à série que apresenta valores menores de dimensão de cristalito, enquanto que a série que apresenta maiores dimensões no tamanho dos cristalitos é a  $(\text{La},\text{Ba})\text{TiO}_3$ .

Em relação à energia de *Band Gap*, a maioria dos pós preparados apresenta valores de  $E_g$  na zona do UV, i.e.,  $E_g > 3.2$  eV, verificando-se que a  $E_g$  diminui com a introdução simultânea de La e Fe. Mas, ainda assim, a peroveskite “mãe” que apresenta menor  $E_g$  é a  $\text{BaFeO}_3$ .

Nos ensaios em suspensão na montagem circular concluiu-se que a atividade fotocatalítica é afetada pela introdução de novos elementos na estrutura peroveskítica. Relativamente a todos os ensaios realizados verificou-se que a peroveskite preparada pelo método cerâmico com melhor atividade fotocatalítica para a degradação do AO7 é a  $\text{BaFeO}_3$ . Quando se estuda a influência do método de preparação na atividade fotocatalítica da  $\text{BaTiO}_3$ , sintetizada por MC e PC, observa-se que a preparação pelo método de polimerização de complexos com o aquecimento 900 °C, 3+3 h, é o que proporciona melhores resultados. Com  $\text{BaFeO}_3$ , preparada pelo dois métodos, foram obtidos resultados idênticos, o que permite concluir da importância das condições experimentais de preparação nas propriedades catalíticas dos materiais sintetizados. De facto,  $\text{BaFeO}_3$ \_MC numa concentração de 750 ppm permite remover 92% de AO7 em 4 h, num ensaio de fotodegradação com radiação solar. Nos ensaios onde foi possível observar a atividade fotocatalítica de  $\text{BaFeO}_3$  sintetizada quer pelo MC quer pelo PC é possível concluir que a melhor eficiência ocorre para a  $\text{BaFeO}_3$ \_PC. Estas conclusões também são válidas quando o poluente é o diclofenac.

De um modo geral, a atividade fotocatalítica à luz visível dos pós preparados é bastante afetada pela introdução de novos elementos na estrutura peroveskítica, verificando-se que a introdução de La e/ou Ti na estrutura da  $\text{BaFeO}_3$  conduz sempre a uma redução da atividade fotocatalítica.

Nos ensaios de fotodegradação com luz solar, apenas as peroveskites  $\text{BaFeO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ \_PC apresentam remoções em AO7 superiores às observadas durante o ensaio de fotólise. A introdução dos pós dos óxidos metálicos em suspensão leva, na maioria dos casos, a uma absorção dos fotões pelos pós sem que haja ativação das suas propriedades catalíticas, conduzindo apenas à redução da energia disponível para a fotólise. Ainda nos ensaios solares, em relação à quantidade de peroveskite usada verifica-se um aumento da remoção de corante

com o aumento da concentração de BaFeO<sub>3</sub> em suspensão, talvez porque o passo controlador seja a adsorção. O mesmo comportamento já não se verifica para a BaTiO<sub>3</sub>, que, embora mostre um aumento da remoção de corante quando aumentamos a concentração de suspensão de 250 para 500 ppm, apresenta menor remoção perante uma concentração de perovskite de 750 ppm em relação aos 500 ppm. A justificativa para este comportamento será a existência de uma saturação de pós brancos neste ensaio que vai impedir que parte da luz seja usada, sendo antes refletida. De notar que os pós de BaFeO<sub>3</sub> são bastante escuros.

As perovskites podem manifestar diferentes comportamentos fotocatalíticos a diferentes temperaturas, e a BaFeO<sub>3</sub> mostrou apresentar melhores resultados a temperaturas mais elevadas, enquanto que a BaTiO<sub>3</sub> piora a sua atividade fotocatalítica com o aumento da temperatura.

Nos ensaios de fotodegradação de diclofenac num Reator LED foram testadas diferentes perovskites: BaTiO<sub>3</sub>\_MC, BaTiO<sub>3</sub>\_PC, BaFe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>\_MC, BaFe<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>\_MC, BaFeO<sub>3</sub>\_MC e BaFeO<sub>3</sub>\_PC. Inicialmente testou-se a atividade fotocatalítica durante 180 min apenas usando perovskite e a luz, e posteriormente, para as perovskites com melhores resultados, repetiram-se as condições mas também se adicionou persulfato. Quando as perovskites preparadas pelo método PC foram usadas, a presença de persulfato aumentou as taxas de remoção de diclofenac e, como observado anteriormente para as experiências realizadas sem adição de persulfato, foram obtidas remoções semelhantes de diclofenac para ambas as perovskites em menor tempo de ensaio. Ainda com o mesmo Reator LED, a BaTiO<sub>3</sub>, preparada pelo MC, foi testada na degradação fotocatalítica utilizando água mineral real para consumo humano enriquecida com diclofenac, na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup>, sem ativação por persulfato. A taxa de remoção de diclofenac, mostra que, após 10 min de degradação fotocatalítica a concentração de fármaco foi reduzida para 1,1 mg L<sup>-1</sup>, correspondendo a uma remoção de 45%, e após 180 min foi de 0,75 mg L<sup>-1</sup>, 62,5% de remoção.

Foi possível obter filmes de TiO<sub>2</sub>NTs de estrutura porosa, com as paredes dos poros ligadas entre si, com alinhamento e orientação definidos. Os TiO<sub>2</sub>NTs obtidos têm um comprimento da ordem dos 2±0.6 μm e um diâmetro de 65 nm. Estes filmes foram utilizados como substrato para imobilização de pós perovskíticos por diferentes técnicas: *slurry-paint*, dopagem ou reação hidrotérmica. Nos ensaios de degradação que utilizaram estes fotoânodos conclui-se que:

- Nos ensaios de fotoeletrocatalise-UV, a deposição da perovskite sobre a placa de TiO<sub>2</sub>NTs apenas prejudica a sua eficácia
- Em eletrocatalise, Ti/TiO<sub>2</sub>NT/La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>, obtido por dopagem, mostra ser o mais promissor dos elétrodos preparados, exibindo uma taxa de remoção de AO7 de 49%.

Os testes de toxicidade realizados com o organismo *D. Magna* mostraram que os pós de perovskite que permanecem em solução/suspensão após os ensaios fotocatalíticos, mesmo após centrifugação das suspensões, não aumentam significativamente a toxicidade. No entanto,

no ensaio de fotodegradação com  $\text{BaFeO}_3$  foi observado um aumento na toxicidade, indicando que se formaram subprodutos tóxicos.

Em suma, o principal objetivo deste trabalho foi alcançado, pois foi possível o desenvolvimento de materiais foto-ativos não-poluente e de baixo custo, apropriados para a degradação de compostos orgânicos em processos amigos do ambiente.

Trabalhos futuros:

Embora se tenham utilizado duas técnicas de preparação dos pós perovesquíticos, a maioria foi preparada apenas pelo método cerâmico. Contudo, seria interessante sintetizar mais perovesquites pelo método de polimerização de complexos. Sobretudo, seria útil estudar as condições experimentais que conduzam a uma menor agregação dos pós quando preparados por esta técnica.

Para dar continuidade à aplicação ambiental das perovesquites realizada durante o doutoramento, e descrita nesta Tese, seria interessante experimentar a fotocatalise de efluentes reais com as perovesquites, e associá-las a outras técnicas de degradação, como electro-Fenton. Neste caso, a perovesquite iria atuar como fonte ferro, ou mesmo como fonte de titânio, pois alguns trabalhos recentes descrevem a possibilidade de utilizar titânio em substituição do ferro no processo de Fenton.

Outro campo a explorar será a adição de persulfato nos processos fotocatalíticos com luz solar.

## Referências Bibliográficas

- Abazari, R., Sanati, S., & Saghatforoush, L. A. (2014). A unique and facile preparation of lanthanum ferrite nanoparticles in emulsion nanoreactors: morphology, structure, and efficient photocatalysis. *Materials science in semiconductor processing*, 25, 301-306.
- Abou-Ras, D., Kirchartz, T., & Rau, U. (Eds.). (2016). *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*. John Wiley & Sons.
- Acevedo-Peña, P., Lartundo-Rojas, L., & González, I. (2013). Effect of pH on the barrier layer of TiO<sub>2</sub> nanoporous films potentiostatically grown in aqueous media containing fluoride ions. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6), C291.
- Acuña, V., Ginebreda, A., Mor, J. R., Petrovic, M., Sabater, S., Sumpter, J., & Barceló, D. (2015). Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. *Environment international*, 85, 327-333.
- Ahmed, R., Wang, S. T., Sun, J., Wang, J., Li, T. Y., Yu, Y., ... & Wang, C. C. (2019). Colossal dielectric behavior in BaFeO<sub>3-δ</sub> ceramics. *Ceramics International*, 45(10), 13484-13487.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215(1-4), 3-29.
- Amirfakhri, S.; Meunier J-L., Berk, D.; 2014; "Electrocatalytic activity of LaNiO<sub>3</sub> toward H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction reaction: Minimization of oxygen evolution"; *J. Power Sources*, 272, 248-258.
- Anglada, A., Rivero, M. J., Ortiz, I., & Urtiaga, A. (2008). Effect of dye auxiliaries on the kinetics of advanced oxidation UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of Acid Orange 7 (AO7). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83(10), 1339-1346.
- Athayde, D. D., Souza, D. F., Silva, A. M., Vasconcelos, D., Nunes, E. H., da Costa, J. C. D., & Vasconcelos, W. L. (2016). Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceramics International*, 42(6), 6555-6571.
- Bado-Nilles, A., Beaudouin, R., Betouille, S., Joachim, S., Geffard, A., Pery, A., ... & Sanchez, W. (2014, May). Managing the quality of fish and shellfish immune capacities after diclofenac exposure in mesocosms. In 24. *SETAC Europe annual meeting "Science across bridges, borders and boundaries"* (p. 275). SETAC..
- Bae, S., Kim, D., & Lee, W. (2013). Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134, 93-102.
- Balej, J. (1985). *Electrocatalysts for oxygen evolution in advanced water electrolysis*. *International journal of hydrogen energy*, 10(2), 89-99.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresource technology*, 58(3), 217-227.
- Barrocas, B., Sério, S., Rovisco, A., Nunes, Y., & Jorge, M. M. (2016). Removal of rhodamine 6G dye contaminant by visible light driven immobilized Ca<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Ln= Sm, Ho; 0.1 ≤ x ≤ 0.4) photocatalysts. *Applied Surface Science*, 360, 798-806.
- Beauger, A., Mutin, J. C., & Niepce, J. C. (1983). Synthesis reaction of metatitanate BaTiO<sub>3</sub>. *Journal of materials science*, 18(10), 3041-3046.
- Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D., & Snyder, S. A. (2009). Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environmental science & technology*, 43(3), 597-603.
- Bonnefille, B., Gomez, E., Courant, F., Escande, A., & Fenet, H. (2018). Diclofenac in the marine environment: a review of its occurrence and effects. *Marine pollution bulletin*, 131, 496-506.
- Bresolin, B. M., Hammouda, S. B., & Sillanpää, M. (2019). Methylammonium iodo bismuthate perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> as new effective visible light-responsive photocatalyst for degradation of environment pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 376, 116-126.
- Brillas, E., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., & Rodriguez, R. M. (2006). Degradation of organic contaminants by advanced electrochemical oxidation methods. *Portugaliae electrochimica acta*, 24(2), 159-189.
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603-643.
- Buser, H. R., Poiger, T., & Müller, M. D. (1998). Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science & Technology*, 32(22), 3449-3456.
- Cai, F., Tang, Y., Chen, F., Yan, Y., & Shi, W. (2015). Enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline by Cr<sup>3+</sup> doping SrTiO<sub>3</sub> cubic nanoparticles. *RSC Advances*, 5(27), 21290-21296.

- Carere, M., Gawlik, B., Rado, L., Vergari, A. (2013). The future development of chemical monitoring of priority substances in the context of the Water Framework Directive.
- Carere, M., Polesello, S., Kase, R., & Gawlik, B. M. (2015). The emerging contaminants in the context of the EU water framework directive. In *Emerging contaminants in river ecosystems* (pp. 197-215). Springer, Cham.
- Carvalho, C., Fernandes, A., Lopes, A., Pinheiro, H., & Gonçalves, I. (2007). Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment. *Chemosphere*, *67*(7), 1316-1324.
- Celorio, V., Bradley, K., Weber, O. J., Hall, S. R., & Fermín, D. J. (2014). Photoelectrochemical properties of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *ChemElectroChem*, *1*(10), 1667-1671.
- Chang, M. J., Cui, W. N., Liu, J., Wang, K., Du, H. L., Qiu, L., ... & Luo, Z. M. (2020). Construction of novel TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/MoS<sub>2</sub> core/shell nanofibers for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Materials Science & Technology*, *36*, 97-105.
- Chang, S. Y., Chen, S. F., & Huang, Y. C. (2011). Synthesis, structural correlations, and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotube/SnO<sub>2</sub>-Pd nanoparticle heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(5), 1600-1607.
- Chen, H., Motuzas, J., Martens, W., & da Costa, J. C. D. (2018). Degradation of azo dye Orange II under dark ambient conditions by calcium strontium copper perovskite. *Applied Catalysis B: Environmental*, *221*, 691-700.
- Chen, H., Motuzas, J., Martens, W., & da Costa, J. C. D. (2020). Improved dark ambient degradation of organic pollutants by cerium strontium cobalt perovskite. *Journal of Environmental Sciences*, *90*, 110-118.
- Chen, K., Hu, R., Feng, X., Xie, K., Li, Y., & Gu, H. (2013). Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure: synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, *39*(8), 9109-9114.
- Chen, T., Meng, J., Wu, S., Pei, J., Lin, Q., Wei, X., ... & Zhang, Z. (2018). Room temperature synthesized BaTiO<sub>3</sub> for photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, *754*, 184-189.
- Chen, Y., Hong, L., Xue, H., Han, W., Wang, L., Sun, X., & Li, J. (2010). Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-NTs/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *648*(2), 119-127.
- Ciriaco, L. M., da Silva Pereira, I. M., Nunes, M. R., Mendonça, H. M., & Costa, F. M. (2001). Preparation and characterization of KTa<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *5*(7-8), 495-501.
- Ciriaco, M. L. F., da Silva Pereira, M. I., Nunes, M. R., & Costa, F. M. (1999). Electrochemical Behaviour of BaSn<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> Coated Titanium Electrodes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, *17*, 149-156.
- Clarke, C. E., Kielar, F., Talbot, H. M., & Johnson, K. L. (2010). Oxidative decolorization of acid azo dyes by a Mn oxide containing waste. *Environmental science & technology*, *44*(3), 1116-1122.
- Cui, X., Zhao, G., Lei, Y., Li, H., Li, P., & Liu, M. (2009). Novel vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes embedded with Sb-doped SnO<sub>2</sub> electrode with high oxygen evolution potential and long service time. *Materials Chemistry and Physics*, *113*(1), 314-321.
- Cui, Z., Yang, H., & Zhao, X. (2018). Enhanced photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> heterojunction nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, *229*, 160-172.
- Daneshvar, N., Rasoulifard, M. H., Khataee, A. R., & Hosseinzadeh, F. (2007). Removal of CI Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, *143*(1-2), 95-101.
- Djurisic, A. B., Xi, Y. Y., Hsu, Y. F., & Chan, W. K. (2007). Hydrothermal synthesis of nanostructures. *Recent patents on nanotechnology*, *1*(2), 121-128.
- Eades, C., & Waring, C. P. (2010). The effects of diclofenac on the physiology of the green shore crab *Carcinus maenas*. *Marine environmental research*, *69*, S46-S48.
- EC, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Offic. J. Eur. Union* 226.
- Fan, W., Shi, Z., Yang, X., Cui, M., Wang, X., Zhang, D., ... & Guo, L. (2012). Bioaccumulation and biomarker responses of cubic and octahedral Cu<sub>2</sub>O micro/nanocrystals in *Daphnia magna*. *Water research*, *46*(18), 5981-5988.
- Feng, Y. N., Wang, H. C., Luo, Y. D., Shen, Y., & Lin, Y. H. (2013). Ferromagnetic and photocatalytic behaviors observed in Ca-doped BiFeO<sub>3</sub> nanofibres. *J. App. Phys.* *113*: 146101.
- Fernandes, A., Morao, A., Magrinho, M., Lopes, A., & Goncalves, I. (2004). Electrochemical degradation of CI acid orange 7. *Dyes and Pigments*, *61*(3), 287-296.
- Fortunato, A. I. C. (2014). *Ocorrência de Diclofenac, Ibuprofeno e Paracetamol em águas residuais em Portugal (Master's thesis)*.
- Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., & Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—a review. *Process Safety and Environmental Protection*, *113*, 48-67.

- Geller, S., & Raccach, P. M. (1970). Phase Transitions in Perovskitelike Compounds of the Rare Earths. *Physical Review B*, 2(4), 1167–1172.
- Gomez-Yañez, C., Benitez, C., & Balmori-Ramirez, H. (2000). Mechanical activation of the synthesis reaction of BaTiO<sub>3</sub> from a mixture of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> powders. *Ceramics International*, 26(3), 271–277.
- Grabowska, E. (2016). Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties—a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 97–126.
- Guiloski, I. C., Ribas, J. L. C., da Silva Pereira, L., Neves, A. P. P., & de Assis, H. C. S. (2015). Effects of trophic exposure to dexamethasone and diclofenac in freshwater fish. *Ecotoxicology and environmental safety*, 114, 204–211.
- Guo, Y., & Liu, H. (2008). Current and potential distributions on positive plates with conductive Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and BaPbO<sub>3</sub> in their formation and discharge. *Journal of Power Sources*, 183(1), 381–387.
- Gusmaroli, L., Mendoza, E., Petrovic, M., & Buttiglieri, G. (2020). How do WWTPs operational parameters affect the removal rates of EU Watch list compounds?. *Science of The Total Environment*, 714, 136773.
- Han, F., Ye, X., Chen, Q., Long, H., & Rao, Y. (2020). The oxidative degradation of diclofenac using the activation of peroxymonosulfate by BiFeO<sub>3</sub> microspheres—Kinetics, role of visible light and decay pathways. *Separation and Purification Technology*, 232, 115967.
- Han, W., Zhong, C., Liang, L., Sun, Y., Guan, Y., Wang, L., ... & Li, J. (2014). Electrochemical degradation of triazole fungicides in aqueous solution using TiO<sub>2</sub>-NTs/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> anode: experimental and DFT studies. *Electrochimica Acta*, 130, 179–186.
- Hassan, M. S., Amna, T., & Khil, M. S. (2014). Synthesis of high aspect ratio CdTiO<sub>3</sub> nanofibers via electrospinning: characterization and photocatalytic activity. *Ceramics International*, 40(1), 423–427.
- Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H. C., & Kahru, A. (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, 71(7), 1308–1316.
- Holland, T. J. B., & Redfern, S. A. T. (1997). Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 61(404), 65–77.
- Hou, W. M., & Ku, Y. (2011). Synthesis and characterization of La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> employed for photocatalytic degradation of reactive red 22 dyestuff in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(19), 5913–5918.
- Hou, Y., Li, X., Liu, P., Zou, X., Chen, G., & Yue, P. L. (2009). Fabrication and photo-electrocatalytic properties of highly oriented titania nanotube arrays with {1 0 1} crystal face. *Separation and purification technology*, 67(2), 135–140.
- <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/195235?lang=pt&region=PT>
- <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d6899?lang=pt&region=PT>
- Hu, R., Li, C., Wang, X., Sun, Y., Jia, H., Su, H., & Zhang, Y. (2012). Photocatalytic activities of LaFeO<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>FeTiO<sub>6</sub> in p-chlorophenol degradation under visible light. *Catalysis Communications*, 29, 35–39.
- Humayun, M., Qu, Y., Raziq, F., Yan, R., Li, Z., Zhang, X., & Jing, L. (2016). Exceptional visible-light activities of TiO<sub>2</sub>-coupled N-doped porous perovskite LaFeO<sub>3</sub> for 2, 4-dichlorophenol decomposition and CO<sub>2</sub> conversion. *Environmental science & technology*, 50(24), 13600–13610.
- Hwang, D. W., Kim, H. G., Kim, J., Cha, K. Y., Kim, Y. G., & Lee, J. S. (2000). Photocatalytic water splitting over highly donor-doped (110) layered perovskites. *Journal of catalysis*, 193(1), 40–48.
- Hwang, D. W., Lee, J. S., Li, W., & Oh, S. H. (2003). Electronic band structure and photocatalytic activity of Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln= La, Pr, Nd). *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(21), 4963–4970.
- Iervolino, G., Vaiano, V., Sannino, D., Rizzo, L., & Ciambelli, P. (2016). Production of hydrogen from glucose by LaFeO<sub>3</sub> based photocatalytic process during water treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(2), 959–966.
- Ikeda, S., Hara, M., Kondo, J. N., Domen, K., Takahashi, H., Okubo, T., & Kakihana, M. (1998). Preparation of K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> by polymerized complex method and photocatalytic decomposition of water. *Chemistry of materials*, 10(1), 72–77.
- Ishizawa, N., Marumo, F., Iwai, S., Kimura, M., & Kawamura, T. (1982). Compounds with perovskite-type slabs. V. A high-temperature modification of La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(2), 368–372.
- Janbutrach, Y., Hunpratub, S., & Swatsitang, E. (2014). Ferromagnetism and optical properties of La<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> nanopowders. *Nanoscale research letters*, 9(1), 498.
- Jing, L., Qu, Y., Su, H., Yao, C., & Fu, H. (2011). Synthesis of high-activity TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts by compounding a small amount of porous nanosized LaFeO<sub>3</sub> and the activity-enhanced mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(25), 12375–12380.

- Jo, H. J., Choi, J. W., Lee, S. H., & Hong, S. W. (2012). Acute toxicity of Ag and CuO nanoparticle suspensions against *Daphnia magna*: The importance of their dissolved fraction varying with preparation methods. *Journal of hazardous materials*, 227, 301-308.
- Johnson, A. C., Dumont, E., Williams, R. J., Oldenkamp, R., Cisowska, I., & Sumpter, J. P. (2013). Do concentrations of ethinylestradiol, estradiol, and diclofenac in European rivers exceed proposed EU environmental quality standards?. *Environmental science & technology*, 47(21), 12297-12304.
- Jones, K. C., & De Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental pollution*, 100(1-3), 209-221.
- Jux, U., Baginski, R. M., Arnold, H. G., Krönke, M., & Seng, P. N. (2002). Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings. *International journal of hygiene and environmental health*, 205(5), 393-398.
- Kakihana, M., & Okubo, T. (1998). Low temperature powder synthesis of LaAlO<sub>3</sub> through in situ polymerization route utilizing citric acid and ethylene glycol. *Journal of alloys and compounds*, 266(1-2), 129-133.
- Kakihana, M., Okubo, T., Arima, M., Uchiyama, O., Yashima, M., Yoshimura, M., & Nakamura, Y. (1997). Polymerized complex synthesis of perovskite lead titanate at reduced temperatures: Possible formation of heterometallic (Pb, Ti)-citric acid complex. *Chemistry of materials*, 9(2), 451-456.
- Kalra, S. S., Mohan, S., Sinha, A., & Singh, G. (2011, January). Advanced oxidation processes for treatment of textile and dye wastewater: a review. In *2nd International conference on environmental science and development* (Vol. 4, pp. 271-5). IACSIT Press Singapore.
- Kang, J. S. (2015). *Studies on nanostructured transition and post-transition metal compound electrodes for photoelectrochemical cells* (Doctoral dissertation).
- Kanhere, P., & Chen, Z. (2014). A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*, 19(12), 19995-20022.
- Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science* 04, 22-26.
- Kappadan, S., Gebreab, T. W., Thomas, S., & Kalarikkal, N. (2016). Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles: an efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 51, 42-47.
- Kim, H., Hwang, D., Kim, Y., & Lee, J. (1999). Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting. *Chemical Communications*, (12), 1077-1078.
- Kong, W., Ye, Z., Qi, Z., Zhang, B., Wang, M., Rahimi-Iman, A., & Wu, H. (2015). Characterization of an abnormal photoluminescence behavior upon crystal-phase transition of perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(25), 16405-16411.
- Kumar, R. D., Thangappan, R., & Jayavel, R. (2017). Synthesis and characterization of LaFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for visible light photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 101, 25-33.
- Lee, E. J. H., Pontes, F. M., Leite, E. R., Longo, E., Varela, J. A., Araujo, E. B., & Eiras, J. A. (2000). Preparation and properties of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> thin films produced by the polymeric precursor method. *Journal of materials science letters*, 19(16), 1457-1459.
- Lee, T. T., Huang, C. Y., Chang, C. Y., Cheng, I. K., Hu, C. L., Lee, C. T., & Fujimoto, M. (2012). Phase evolution of solid-state BaTiO<sub>3</sub> powder prepared with the ultrafine BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Research*, 27(19), 2495-2502.
- Li, P., Zhao, G., Cui, X., Zhang, Y., & Tang, Y. (2009). Constructing stake structured TiO<sub>2</sub>-NTs/Sb-doped SnO<sub>2</sub> electrode simultaneously with high electrocatalytic and photocatalytic performance for complete mineralization of refractory aromatic acid. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(6), 2375-2383.
- Li, W., Ding, H., Ji, H., Dai, W., Guo, J., & Du, G. (2018). Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride via a CdS-TiO<sub>2</sub> heterostructure composite under visible light irradiation. *Nanomaterials*, 8(6), 415.
- Li, Y., Gao, X. P., Li, G. R., Pan, G. L., Yan, T. Y., & Zhu, H. Y. (2009). Titanate nanofiber reactivity: fabrication of MTiO<sub>3</sub> (M= Ca, Sr, and Ba) perovskite oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4386-4394.
- Lima, J. F. D. (2013). *Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Liming, W., Xiangyun, D., Jianbao, L., Xinxing, L., Guoqing, Z., Chunpeng, W., & Kuifan, S. (2014). Hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanotube arrays with high dielectric performance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(6), 4224-4228.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.

- Liu, J., Hui, Q., Chang, M. J., Cui, W. N., Xi, T., Wang, L. D., ... & Ni, F. R. (2020). Facile fabrication of fibrous Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activities towards pollutant degradation under visible light irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-15.
- Loos, R., Marinov, D., Sanseverino, I., Napierska, D., & Lettieri, T. (2018). Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List. *Publications Office of the European Union, Luxembourg*.
- Machida, M., Miyazaki, K., Matsushima, S., & Arai, M. (2003). Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates, MLnTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M= Cs, Rb, Na, and H; Ln= La, Pr, Nd, and Sm). *Journal of Materials Chemistry*, 13(6), 1433-1437.
- Machida, M., Ochiai, K., Ito, K., & Ikeue, K. (2006). Catalytic properties of novel La–Sr–Cu–O–S perovskites for automotive C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/CO oxidation in the presence of SO<sub>x</sub>. *Catalysis today*, 117(4), 584-587.
- Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105-145.
- Mastrangelo, G., Fedeli, U., Fadda, E., Milan, G., & Lange, J. H. (2002). Epidemiologic evidence of cancer risk in textile industry workers: a review and update. *Toxicology and Industrial Health*, 18(4), 171-181.
- Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326-1337.
- Naidoo, V., Wolter, K., Cuthbert, R., & Duncan, N. (2009). Veterinary diclofenac threatens Africa's endangered vulture species. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 53(3), 205-208.
- Nakayama, S. (2001). LaFeO<sub>3</sub> perovskite-type oxide prepared by oxide-mixing, co-precipitation and complex synthesis methods. *Journal of materials science*, 36(23), 5643-5648.
- Nanamatsu, S., Kimura, M., Doi, K., Matsushita, S., & Yamada, N. (1974). A new ferroelectric: La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Ferroelectrics*, 8(1), 511-513.
- Nie, J., Mo, Y., Zheng, B., Yuan, H., & Xiao, D. (2013). Electrochemical fabrication of lanthanum-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability. *Electrochimica Acta*, 90, 589-596.
- Nogueira, R. F., & Jardim, W. F. (1998). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química nova*, 21(1), 69-72.
- Nunes, M. J., Lopes, A., Pacheco, M. J., & Ciriaco, L. (2017). Preparation, characterization and environmental applications of Sr<sub>1-x</sub>(La,Bi)<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> perovskites immobilized on Ni-foam: photodegradation of the Acid Orange 7. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(12), 11102-11110.
- Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., ... & Mahmood, S. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427(6975), 630-633.
- Özen, M., Mertens, M., Snijders, F., & Cool, P. (2016). Hydrothermal synthesis and formation mechanism of tetragonal barium titanate in a highly concentrated alkaline solution. *Ceramics International*, 42(9), 10967-10975.
- Pacheco, M. J., Ciriaco, M. L. F., Lopes, A., Goncalves, I. C., Nunes, M. R., & Pereira, M. I. (2006). Electrodegradation of azo dyes using the oxide BaPb<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> as anode material. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24(2), 273-282.
- Pacheco, M. J., Regalado, F., Santos, D., Ciriaco, L., & Lopes, A. (2014). Synthesis and environmental applications of BaPb<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(9), H474-H480.
- Pacheco, M. J., Santos, V., Ciriaco, L., & Lopes, A. (2011). Electrochemical degradation of aromatic amines on BDD electrodes. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1033-1041.
- Parida, K. M., Reddy, K. H., Martha, S., Das, D. P., & Biswal, N. (2010). Fabrication of nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub>: an efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition. *International journal of hydrogen energy*, 35(22), 12161-12168.
- Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews*, 101(7), 1981-2018.
- Penwell, W. D., & Giorgi, J. B. (2014). Conductivity of cerium doped BaFeO<sub>3-δ</sub> and applications for the detection of oxygen. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191, 171-177.
- Pérez-Estrada, L. A., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E. M., Ferrer, I., & Fernández-Alba, A. R. (2005). Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environmental science & technology*, 39(21), 8300-8306.
- Phokha, S., Pinitsoontorn, S., Maensiri, S., & Rujirawat, S. (2014). Structure, optical and magnetic properties of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by polymerized complex method. *Journal of sol-gel science and technology*, 71(2), 333-341.
- Phokha, S., Pinitsoontorn, S., Rujirawat, S., & Maensiri, S. (2015). Polymerized complex synthesis and effect of Ti dopant on magnetic properties of LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 15(11), 9171-9177.

- Pichat, P. (2014). Are TiO<sub>2</sub> nanotubes worth using in photocatalytic purification of air and water?. *Molecules*, *19*(9), 15075-15087.
- Pinheiro, H. M., Touraud, E., & Thomas, O. (2004). Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and pigments*, *61*(2), 121-139.
- Polonini, H. C., & Brayner, R. (2015). Nanoecotoxicology: the state of the art. In *Nanotechnologies in Food and Agriculture* (pp. 301-319). Springer, Cham.
- Popa, M., Frantti, J., & Kakihana, M. (2002). Characterization of LaMeO<sub>3</sub> (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method. *Solid State Ionics*, *154*, 135-141.
- Pourzamani, H., Mengelizadeh, N., Hajizadeh, Y., & Mohammadi, H. (2018). Electrochemical degradation of diclofenac using three-dimensional electrode reactor with multi-walled carbon nanotubes. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(25), 24746-24763.
- Pradhan, S., & Roy, G. S. (2013). Study the crystal structure and phase transition of BaTiO<sub>3</sub>-A perovskite. *Researcher*, *5*(3), 63-67.
- Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., Seidel, J. L., Budzinski, H., & Elbaz-Poulichet, F. (2006). Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment. *Environmental science & technology*, *40*(17), 5282-5288.
- Rao, B. M., Torabi, A., & Varghese, O. K. (2016). Anodically grown functional oxide nanotubes and applications. *MRS Communications*, *6*(4), 375-396.
- Rao, Y., Han, F., Chen, Q., Wang, D., Xue, D., Wang, H., & Pu, S. (2019). Efficient degradation of diclofenac by LaFeO<sub>3</sub>-Catalyzed peroxymonosulfate oxidation--kinetics and toxicity assessment. *Chemosphere*, *218*, 299-307.
- Remya, K. P., Prabhu, D., Joseyphus, R. J., Bose, A. C., Viswanathan, C., & Ponpandian, N. (2020). Tailoring the morphology and size of perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanostructures for enhanced magnetic and electrical properties. *Materials & Design*, 108694.
- Rigobello, E. S., Dantas, A. D. B., Di Bernardo, L., & Vieira, E. M. (2013). Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. *Chemosphere*, *92*(2), 184-191.
- Rodrigues, A., Pereira, J., Ciriaco, L., Lopes, A., & Pacheco, M. J. (2014). Environmental Application of the BaPb<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> Perovskite: Guaicol Electrodegradation. *Portugaliae Electrochimica Acta*, *32*(3), 243-252.
- Rodrigues, A. S., Jorge, M. E. M., Ciriaco, L., Pacheco, M. J., & Lopes, A. (2020). Perovskites (La,Ba)(Fe,Ti)O<sub>3</sub>: AO7 photocatalysis under visible light. *Reviews on Advanced Materials Science*, *59*(1), 151-159.
- Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, *50*(13), 2904-2939.
- Sadeghi, M., Mehdinejad, M. H., Mengelizadeh, N., Mahdavi, Y., Pourzamani, H., Hajizadeh, Y., & Zare, M. R. (2019). Degradation of diclofenac by heterogeneous electro-Fenton process using magnetic single-walled carbon nanotubes as a catalyst. *Journal of Water Process Engineering*, *31*, 100852.
- Santos, D., Pacheco, M. J., Gomes, A., Lopes, A., & Ciriaco, L. (2013). Preparation of Ti/Pt/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes for anodic oxidation of pharmaceutical drugs. *Journal of Applied Electrochemistry*, *43*(4), 407-416.
- Santos, L. H., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. C. B. S. M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of hazardous materials*, *175*(1-3), 45-95.
- Santos, V., Morão, A., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., & Lopes, A. (2008). Electrochemical degradation of azo dyes on BDD: effect of chemical structure and operating conditions on the combustion efficiency. *J. Environ. Eng. Manage*, *18*(3), 193-204.
- Schmidt, W., O'Rourke, K., Hernan, R., & Quinn, B. (2011). Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on the marine mussel (*Mytilus* spp.) and their comparison with standardized toxicity tests. *Marine pollution bulletin*, *62*(7), 1389-1395.
- Shankar, U., Agarwal, P. K., Pandey, R., & Singh, A. K. (2016). Investigation of crystal structure of SrLa(FeTi)O<sub>6</sub> and BaLa(FeTi)O<sub>6</sub> perovskites by rietveld refinement. *Solid State Sciences*, *52*, 78-82.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, *32*(5), 751-767.
- Shao, S., Zhang, J., Zhang, Z., Zheng, P., Zhao, M., Li, J., & Wang, C. (2008). High piezoelectric properties and domain configuration in BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained through the solid-state reaction route. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *41*(12), 125408.

- Shimizu, K. I., Tsuji, Y., Hatamachi, T., Toda, K., Kodama, T., Sato, M., & Kitayama, Y. (2004). Photocatalytic water splitting on hydrated layered perovskite tantalate  $A_2SrTa_2O_7 \cdot nH_2O$  (A= H, K, and Rb). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(5), 1064-1069.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., & Morrill, T. C. (1994). Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos. *Editores Guanabara Dois, Sao Paulo*, 387pp.
- Simsek, E. B., Tuna, Ö., & Balta, Z. (2020). Construction of stable perovskite-type  $LaFeO_3$  particles on polymeric resin with boosted photocatalytic Fenton-like decaffeination under solar irradiation. *Separation and Purification Technology*, 237, 116384.
- Slimani, Y., Unal, B., Almessiere, M. A., Hannachi, E., Yasin, G., Baykal, A., & Ercan, I. (2020). Role of  $WO_3$  nanoparticles in electrical and dielectric properties of  $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$  ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-12.
- Soares, C. O., Silva, R. A., Carvalho, M. D., Jorge, M. M., Gomes, A., Rangel, C. M., & da Silva Pereira, M. I. (2013). Oxide loading effect on the electrochemical performance of  $LaNiO_3$  coatings in alkaline media. *Eletochimica Acta*, 89, 106-113.
- Stylidi, M., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2003). Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous  $TiO_2$  suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40(4), 271-286.
- Stylidi, M., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2004). Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous  $TiO_2$  suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(3), 189-201.
- Sun, M., Jiang, Y., Li, F., Xia, M., Xue, B., & Liu, D. (2010). Structure, dye degradation activity and stability of oxygen defective  $BaFeO_{3-x}$ . *Materials transactions*, 51(11), 1981-1989.
- Tanaka, H., & Misono, M. (2001). Advances in designing perovskite catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(5), 381-387.
- Tang, P., Tong, Y., Chen, H., Cao, F., & Pan, G. (2013). Microwave-assisted synthesis of nanoparticulate perovskite  $LaFeO_3$  as a high active visible-light photocatalyst. *Current Applied Physics*, 13(2), 340-343.
- Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1), 37-46.
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (B)*, 15(2), 627-637.
- Thirumalairajan, S., Girija, K., Hebalkar, N. Y., Mangalaraj, D., Viswanathan, C., & Ponpandian, N. (2013). Shape evolution of perovskite  $LaFeO_3$  nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities. *RSC advances*, 3(20), 7549-7561.
- Thirumalairajan, S., Girija, K., Mastelaro, V. R., & Ponpandian, N. (2014). Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation by floral-like  $LaFeO_3$  nanostructures comprised of nanosheet petals. *New Journal of Chemistry*, 38(11), 5480-5490.
- Toufexi, E., Dailianis, S., Vlastos, D., & Manariotis, I. D. (2016). Mediated effect of ultrasound treated Diclofenac on mussel hemocytes: First evidence for the involvement of respiratory burst enzymes in the induction of DCF-mediated unspecific mode of action. *Aquatic Toxicology*, 175, 144-153.
- Tseng, T. K., & Wu, J. M. (2005). Chemical solution deposited  $BaPbO_3$  buffer layers for lead zirconate titanate ferroelectric films. *Thin solid films*, 491(1-2), 143-147.
- Tummino, M. L., Laurenti, E., Deganello, F., Prevot, A. B., & Magnacca, G. (2017). Revisiting the catalytic activity of a doped  $SrFeO_3$  for water pollutants removal: Effect of light and temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 174-181.
- Udawatte, C. P., Kakhana, M., & Yoshimura, M. (1998). Preparation of pure perovskite-type  $BaSnO_3$  powders by the polymerized complex method at reduced temperature. *Solid State Ionics*, 108(1-4), 23-30.
- Vieno, N., & Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—a review. *Environment international*, 69, 28-39.
- Vinodgopal, K., Wynkoop, D. E., & Kamat, P. V. (1996). Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on  $TiO_2$  particles using visible light. *Environmental Science & Technology*, 30(5), 1660-1666.
- Vinothini, V., Singh, P., & Balasubramanian, M. (2006). Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. *Ceramics international*, 32(2), 99-103.
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., & Grenier-Loustalot, M. F. (2011). Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*, 9(1), 103-114.

- Wang, C. H., Chen, C. L., & Weng, H. S. (2004). Surface properties and catalytic performance of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskite-type oxides for methane combustion. *Chemosphere*, 57(9), 1131-1138.
- Wang, K., Niu, H., Chen, J., Song, J., Mao, C., Zhang, S., & Gao, Y. (2017). Immobilizing  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticles on carbon spheres for enhanced heterogeneous photo-Fenton like performance. *Applied Surface Science*, 404, 138-145.
- Wei, Z. X., Wang, Y., Liu, J. P., Xiao, C. M., Zeng, W. W., & Ye, S. B. (2013). Synthesis, magnetization, and photocatalytic activity of  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . *Journal of Materials Science*, 48(3), 1117-1126.
- Xu, H., Zhang, Q., Zheng, C., Yan, W., & Chu, W. (2011). Application of ultrasonic wave to clean the surface of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes prepared by the electrochemical anodization. *Applied surface science*, 257(20), 8478-8480.
- Xu, J., Hu, C., Xi, Y., Wan, B., Zhang, C., & Zhang, Y. (2012). Synthesis and visible light photocatalytic activity of  $\beta\text{-AgVO}_3$  nanowires. *Solid state sciences*, 14(4), 535-539.
- Yang, S., Yang, X., Shao, X., Niu, R., & Wang, L. (2011). Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 659-666.
- Yuan, R., Ramjaun, S. N., Wang, Z., & Liu, J. (2011). Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: implications for formation of chlorinated aromatic compounds. *Journal of hazardous materials*, 196, 173-179.
- Zhang, G., Gong, J., Zou, X., He, F., Zhang, Q., Liu, Y., ... & Hu, B. (2006). Photocatalytic degradation of azo dye acid red G by  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  and the role of potassium in the photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 123(1-2), 59-64.
- Zhang, H., Zhang, J., Zhang, C., Liu, F., & Zhang, D. (2009). Degradation of CI Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(3), 325-330.
- Zhang, J., Huang, L., Liu, P., Wang, Y., Jiang, X., Zhang, E., ... & Ji, Z. (2016). Heterostructure of epitaxial (001)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  growth on (001)  $\text{TiO}_2$  for enhancing photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 71-78.
- Zhang, J., Huang, L., Lu, Z., Jin, Z., Wang, X., Xu, G., ... & Ji, Z. (2016). Crystal face regulating  $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$  (001) heterostructure for high photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 840-848.
- Zhang, S., Peng, F., Wang, H., Yu, H., Zhang, S., Yang, J., & Zhao, H. (2011). Electrodeposition preparation of Ag loaded N-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance. *Catalysis Communications*, 12(8), 689-693.
- Zhao, G., Cui, X., Liu, M., Li, P., Zhang, Y., Cao, T., ... & Li, D. (2009). Electrochemical degradation of refractory pollutant using a novel microstructured  $\text{TiO}_2$  nanotubes/Sb-doped  $\text{SnO}_2$  electrode. *Environmental science & technology*, 43(5), 1480-1486.
- Zhao, X., Hou, Y., Liu, H., Qiang, Z., & Qu, J. (2009). Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: kinetics and mechanism. *Electrochimica Acta*, 54(17), 4172-4179.
- Zhong, X., Royer, S., Zhang, H., Huang, Q., Xiang, L., Valange, S., & Barrault, J. (2011). Mesoporous silica iron-doped as stable and efficient heterogeneous catalyst for the degradation of CI Acid Orange 7 using sono-photo-Fenton process. *Separation and Purification Technology*, 80(1), 163-171.
- Zhong, X., Xiang, L., Royer, S., Valange, S., Barrault, J., & Zhang, H. (2011\_b). Degradation of CI Acid Orange 7 by heterogeneous Fenton oxidation in combination with ultrasonic irradiation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(7), 970-977.
- Zhou, W., Ran, R., & Shao, Z. (2009). Progress in understanding and development of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review. *Journal of Power Sources*, 192(2), 231-246.
- Zhu, J., Li, H., Zhong, L., Xiao, P., Xu, X., Yang, X., ... & Li, J. (2014). Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *Acs Catalysis*, 4(9), 2917-2940.
- Zhu, X., Zhu, L., Chen, Y., & Tian, S. (2009). Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna*. *Journal of nanoparticle research*, 11(1), 67-75.
- Ziylan, A., Dogan, S., Agopcan, S., Kidak, R., Aviyente, V., & Ince, N. H. (2014). Sonochemical degradation of diclofenac: byproduct assessment, reaction mechanisms and environmental considerations. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(9), 5929-5939.

# Apêndice 1

## Reagentes

Na Tabela A1.1. apresentam-se a marca, o grau de pureza e a estrutura molecular dos reagentes utilizados ao longo do trabalho laboratorial, dispensando os reagentes usuais de laboratório.

Tabela A1.1. Descrição dos reagentes utilizados nos diferentes procedimentos laboratoriais

<b>Nome do Reagente</b>	<b>Marca</b>	<b>Grau de pureza / %</b>	<b>Estrutura Molecular</b>	<b>Utilização</b>
Acetonitrilo	<i>Honeywell</i>	>99.9	$C_2H_3N$	HPLC
Ácido cítrico	<i>VWR Chemicals</i>	99.9	$C_6H_8O_7$	PC
Carbonato de Bário	<i>Fluka</i>	99	$BaCO_3$	MC e PC
Dihidrogenofosfato de potássio	<i>Fisher Scientific</i>	HPLC grau	$KH_2PO_4$	HPLC
Dióxido de Titânio (III)	<i>Merk</i>	99	$TiO_2$	MC
Etilenoglicol	<i>Carlo Erba</i>		$CH_2OHCH_2OH$	PC e Anodização
Flureto de Amônio	<i>Sigma Aldrich</i>	98.0	$NH_4F$	Anodização
Folha de Titânio	<i>Aldrich</i>	99.7	Ti	Anodização
Hidrogenofosfato de potássio	<i>AnalaR</i>	99.0	$K_2HPO_4$	HPLC
Isopropóxido de titânio (IV)	<i>Acros Org.</i>	98	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	PC
Nitrato de ferro (III)nonahidratado	<i>Sigma-Aldrich</i>	99.95	$FeN_3O_9 \cdot 9H_2O$	PC
Nitrato de Lantânio hexahidratado	<i>Acros Org.</i>	99.995	$LaN_3O_9 \cdot 6H_2O$	PC
Sal de sódio Orange II	<i>Sigma</i>	85	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	Poluente Modelo
Óxido de Ferro (III)	<i>Aldrich</i>	99.5	$Fe_2O_3$	MC
Oxido de Lantânio (III)	<i>Acros Org.</i>	99.9	$La_2O_3$	MC
Tritao X-100	<i>Sigma-Aldrich</i>		$t\text{-Oct-C}_6\text{H}_4\text{-}(OCH_2CH_2)_xOH, x=9-10$	Slurry-paint

PC- Método de polimerização de Complexos      MC- Método Cerâmico

# Apêndice 2

## Equipamentos

De seguida são apresentados os equipamentos usados ao longo dos trabalhos laboratoriais.



**Figura A2.1.**  
Forno Tubular - STF



**Figura A2.2.**  
Raio X Rigaku DMaxIII IC



**Figura A2.3.**  
SEM Hitachi S-2700



**Figura A2.4.**  
EDS Hitachi S-3400N



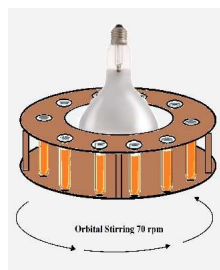
**Figura A2.5.**  
UV-vis spectrometer Shimadzu UV-2600PC



**Figura A2.6.**  
Potenciostato Autolab



**Figura A2.7.**  
Shimadzu UV-1800 spectrophotometer



**Figura A2.8.**  
Montagem usada para ensaios em suspensão



**Figura A2.9.**  
Montagem ensaio luz solar



**Figura A2.10.**  
Irradiometro New Prt\_OpticalPowerMeter\_



**Figura A2.11.**  
HPLC Shimadzu 20A Prominence



**Figura A2.12.**  
Reator LED

# Apêndice 3

## Técnicas de caracterização e monitorização

Para realizar os diferentes aquecimentos ao longo da preparação dos pós perovescúiticos, recorreu-se ao forno Tubular Carbolite Furnaces, modelo STF, com controlador de temperatura Eurotherm 3216, Fig. A2.1..

A difracção de Raios X é uma técnica importante na determinação das fases cristalinas dos novos materiais sintetizados. Ao incidir sobre o material um feixe de Raio X, este interage com os átomos, gerando o fenómeno de Difracção de Raio X. Os difratogramas de Raio X foram registados a partir do Difractometro Rigaku, modelo DMAX III/C com aquisição de dados automático (APD Philips v3.5B), equipado com uma radiação monocromatizada Cu  $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), trabalha a 40 mA e 30 kV, Fig. A2.2..As condições de medição aplicadas foram  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$ , a uma velocidade de  $1.2^\circ/\text{min}$ . As amostras foram fixadas num porta-amostras por colagem e prensagem. Cada perovesquite sintetizada apresenta um padrão difratométrico característico, as intensidades obtidas correspondem à difracção do feixe incidente, cada qual com índices de Miller h,k,l.

Recorrendo ao software UnitCell (Holland and Redfern, 1997), um programa não linear de refinamento de células de mínimos quadrados não linear, que permite que o refinamento seja realizado com os dados reais observados, foi possível calcular os parâmetros de malha para a estrutura cristalina observada em cada perovesquite preparada.

Através do DRX de cada amostra é possível estimar a dimensão média dos cristalitos através da equação de Scherrer:  $d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma ferramenta fundamental na caracterização de materiais, devido à capacidade de examinar até os mínimos detalhes morgológicos. As análises de SEM foram realizadas recorrendo ao sistema Hitachi (S- 2700)/Oxford (60–74) que trabalha a 20 keV, Fig. A2.3., de realçar que as amostras foram revestidas com ouro antes da análise. As ampliações realizadas foram de 10000 e 20000.

A análise de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foi realizada no equipamento Hitachi S-3400N, Fig. A2.4.. Trata-se de uma técnica analítica usada para a caracterização química através da análise elementar de uma amostra. As perovesquites foram analisadas de forma a perceber se experimentalmente se obteve o esperado teoricamente, a análise permite ao pesquisador identificar a composição química da amostra, em pontos específicos da mesma.

A refletância difusa foi obtida num espectrómetro UV–Vis Shimadzu UV-2600PC, equipado com uma esfera integrada ISR 2600plus, com uma gama espectral de 200– 900 nm, Fig. A2.5..

BaSO<sub>4</sub> foi utilizado como padrão e a função Kubelka– Munk ( $hv = 1239.7/\lambda$  e  $KM = ((1-R)^2)/2R$ ) foi usada para analisar o espectro e determinar a energia de *Band Gap* do material.

Todos os ensaios de degradação foram monitorizados recorrendo a um espectrofotómetro Shimadzu UV- 1800 (Fig. A2.7), entre 200 a 800 nm. A espectrometria de absorção molecular no UV-Visível baseia-se na absorção de fótons de luz por uma molécula. Duas bandas características do AO7 podem ser observadas na região UV, a 220 e 310 nm, correspondentes aos anéis aromáticos da molécula, e uma banda mais forte a 484 nm, na região visível, resulta do sistema de ligações duplas conjugadas da molécula (Nunes *et al.*, 2017). Por outro lado, o Diclofenac apresenta banda de absorção na região UV, concretamente a 276 nm (Santos *et al.*, 2013). Foram seguidas as remoções ao longo do tempo nos ensaios de degradação dos poluentes modelo. As alterações dos espectros pelo aparecimento de novas bandas poderão dar evidências sobre a fragmentação do composto inicial.

A Fig. A2.8 mostra uma nova montagem usada para testar várias perovesquites em simultâneo, em ensaios de degradação fotocatalítica, usando como fonte de luz visível uma lâmpada de solário (OSRAM, 300W). Nesta montagem foi possível fazer em simultâneo doze ensaios, cada um com um volume de 10 mL, em *batch mode*, com agitação orbital durante 6h.

Para alguns ensaios foi avaliada a toxicidade, após os ensaios fotocatalíticos, as soluções foram centrifugadas, e a sua toxicidade foi avaliada com *Daphnia Magna* (Daphtoxkit MicroBioTests DM140818). Amostras centrifugadas de suspensões contendo apenas pó das mesmas perovesquites também foram utilizadas para avaliação da toxicidade, de modo a avaliar a toxicidade da perovesquite sem o poluente. Para validar os testes da *Daphnia Magna*, a OECD Guideline 202 (2004) recomenda um teste com uma substância de referência (como dicromato de potássio), a fim de avaliar a sensibilidade dos organismos. Cinco concentrações diferentes foram preparadas com água padrão. Para cada réplica, 5 neonatos com menos de 24 h foram expostos às soluções de teste durante 24 e 48 h. Após esse período de exposição, foi registado o número de dafnídeos imobilizados e calculada a concentração responsável por 50% da imobilização (CE50), utilizando a folha de tratamento de dados DAPHTOXKIT F.

Os ensaios solares foram realizados na montagem apresentada na Fig. A2.9, com agitação orbital, o controlo da luz solar ao longo do ensaio foi feito através do irradiómetro New Prt\_OpticalPowerMeter\_ Model 835, apresentado na Fig. A2.10., no terraço da Torre de Física da Universidade da Beira Interior, Polo Principal, coordenadas geográficas: (40°16'39.63"N, 7°30'32.48"W).

A técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), foi a técnica usada para a monitorização de compostos aromáticos e de ácidos carboxílicos, Fig. A2.11., RP-HPLC, Shimadzu 20A Prominence HPLC equipado com detector diode array (SSPD-M20A), e Purospher STAR RP-18 endcapped (250 mm × 4 mm (i.d.), 5 µm partículas) coluna (Merck Millipore).

Para a determinação de compostos aromáticos, procedeu-se à rigorosa lavagem do material para evitar possíveis contaminações. A fase móvel é composta por Acetonitrilo e Solução tampão fosfato 33 mM (pH 7.0); a coluna usada foi Purospher STAR RP-18 endcapped (5 µm) cujo volume é de 3,2 mL, o intervalo de pH foi entre 2 e 8, a temperatura máxima de 65 °C, e a pressão inferior a 130 bar. O Caudal da fase móvel foi de 0,7 mL min<sup>-1</sup>, a pressão de trabalho da bomba inicial foi 97 bar e a final 91 bar; a temperatura experimental foi de 35 °C, cada corrida cromatográfica tinha um tempo de 35 min, o volume de injeção é de 20 µl.

C.d.o. detector:

<b>Composto</b>	<b>C.d.o. (nm)</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>
Ácido Sulfanílico	249	2.9
Hidroquinona	288	4.5
Benzoquinona	254	7.5
1-Amino-2-naphthol	252	18.4
AO7	484	21.1

Para a determinação de ácidos carboxílicos a fase móvel foi uma solução 0.004 M de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); o caudal da fase móvel de 0,6 mL min<sup>-1</sup>; a pressão de trabalho da bomba foi de 50 bar, a temperatura de 35 °C, cada corrida cromatográfica demorou 20 min e o volume de injeção manteve-se 20 µl, e a coluna usada foi Biorad Aminex HPX-87 (300 mm x 7.8 mm (i.d.)).

C.d.o. detector:

<b>Composto</b>	<b>C.d.o. (nm)</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>
Ácido Oxálico	210 nm	6.4
Ácido Maleico		7.8
Ácido Oxâmico		8.9
Ácido Fórmico		13.4
Ácido Acético		14.6

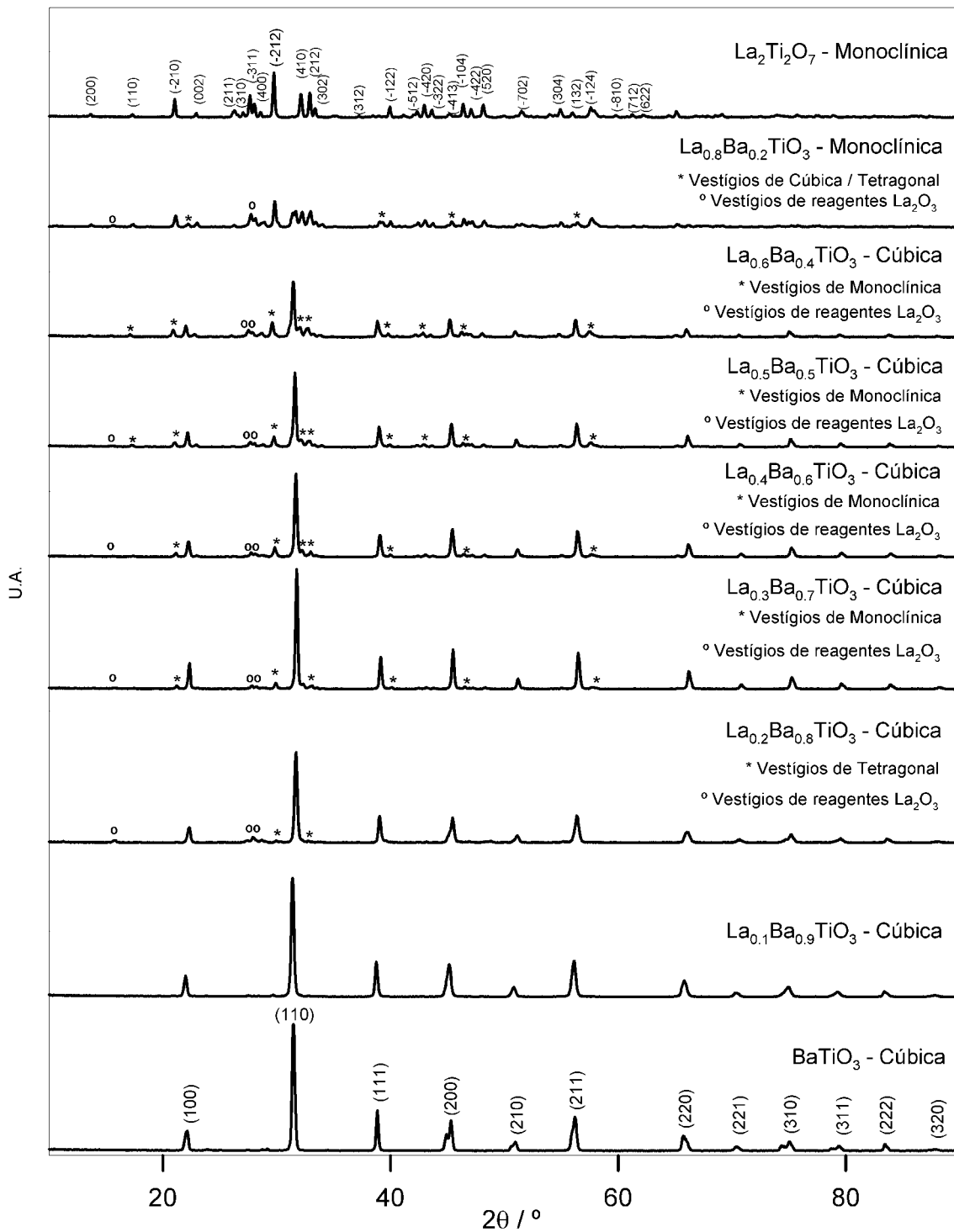
Todas as amostras e os eluentes foram previamente filtrados. As soluções aquosas foram preparadas usando água desionizada do tipo Mili-Q.

Ensaio com Diclofenac realizados no laboratório de Engenharia Química da Universidade Autónoma de Madrid tiveram como base a utilização de um inovador reator LED, APRIA Systems, como mostra a Fig. A2.12. Esta tecnologia promove o tratamento com o mínimo de consumo de energia.

# Apêndice 4

## DRX da série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$

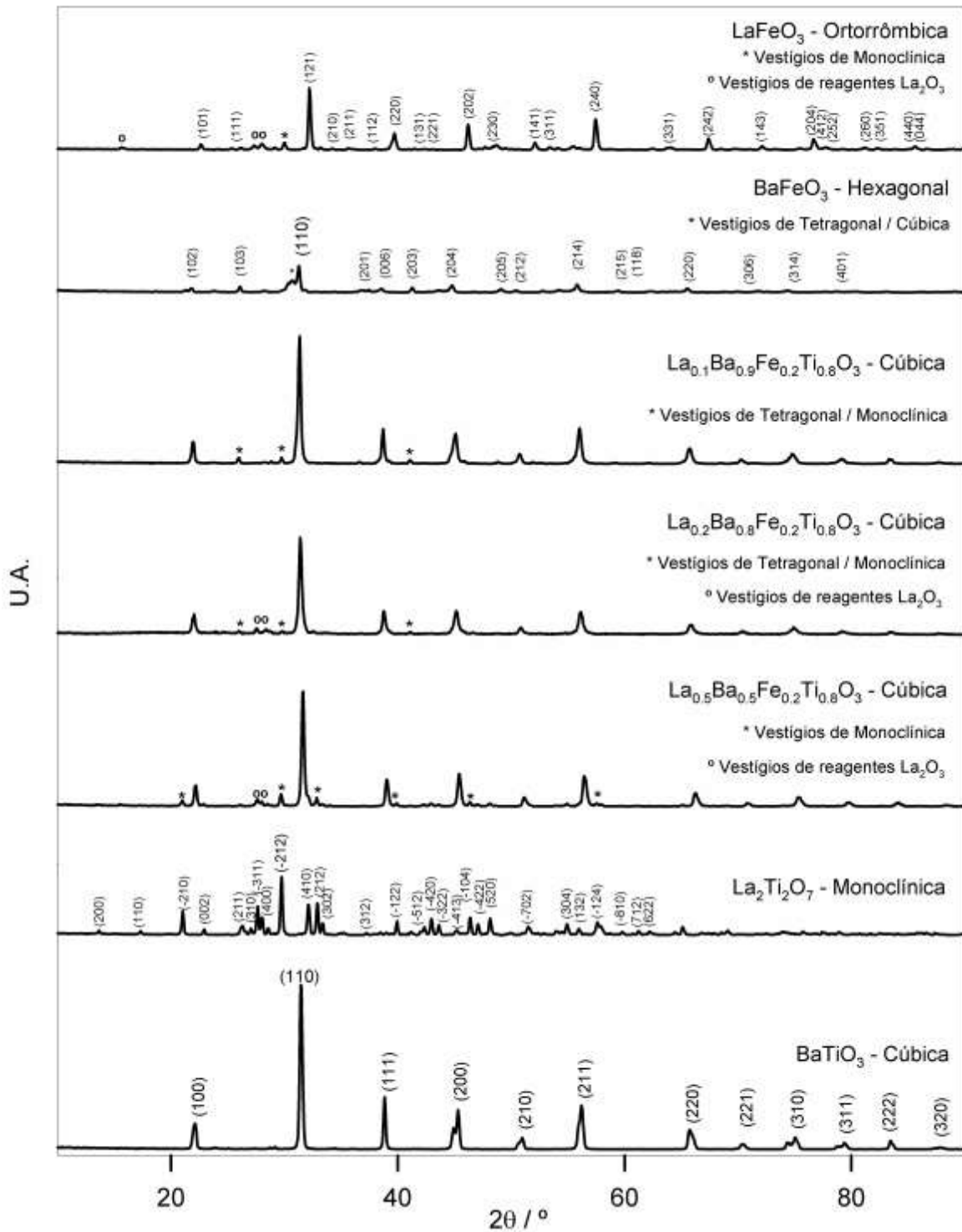
$x = 1^*$ ; 0.8; 0.6; 0.5; 0.4; 0.3; 0.2; 0.1; 0, (MC, 1130°C, 4h)



# Apêndice 5

## DRX da série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$

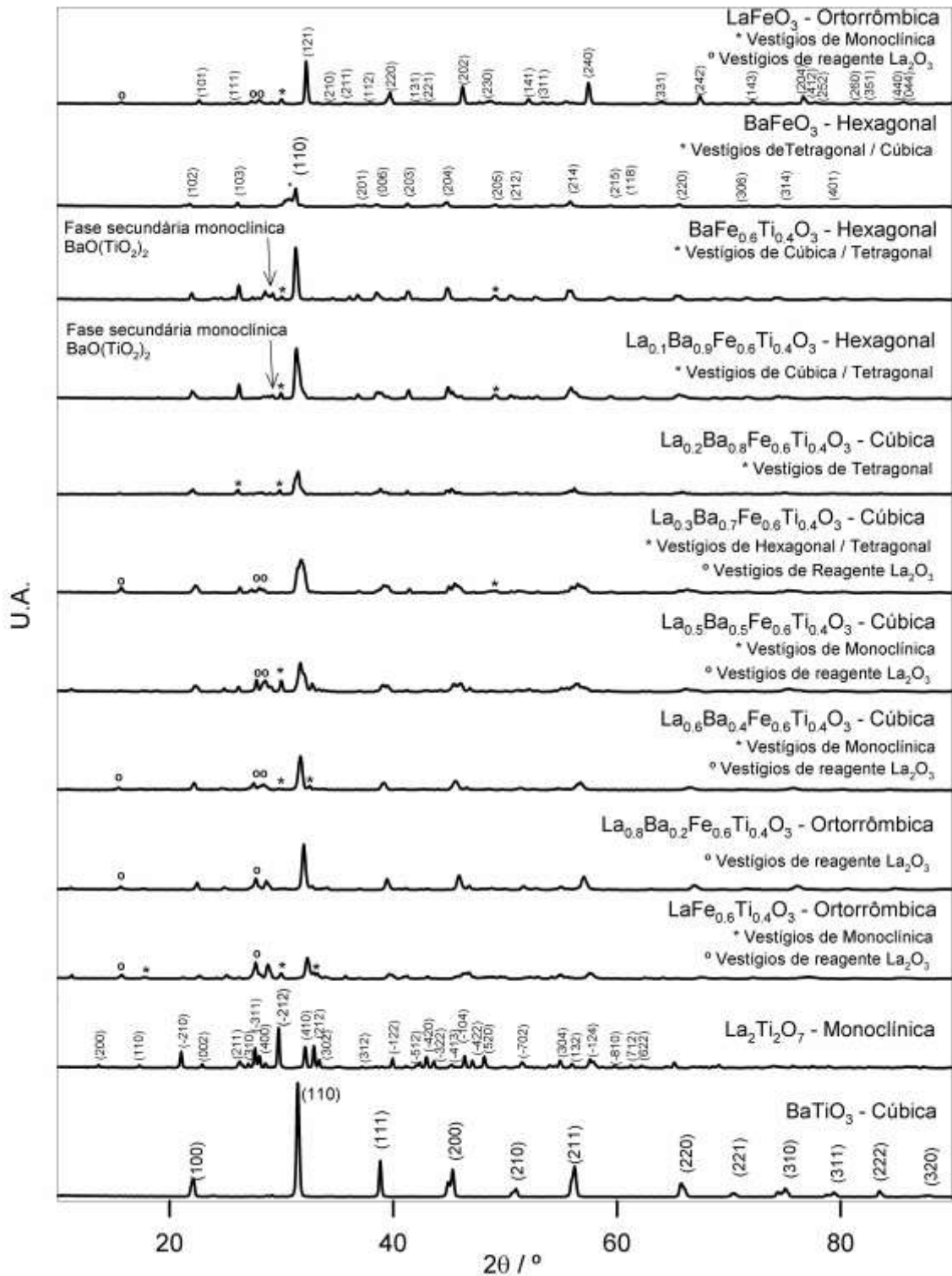
$x = 0.5; 0.2; 0.1$ , (MC,  $1130^\circ\text{C}$ , 4 h)



# Apêndice 6

## DRX da série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$

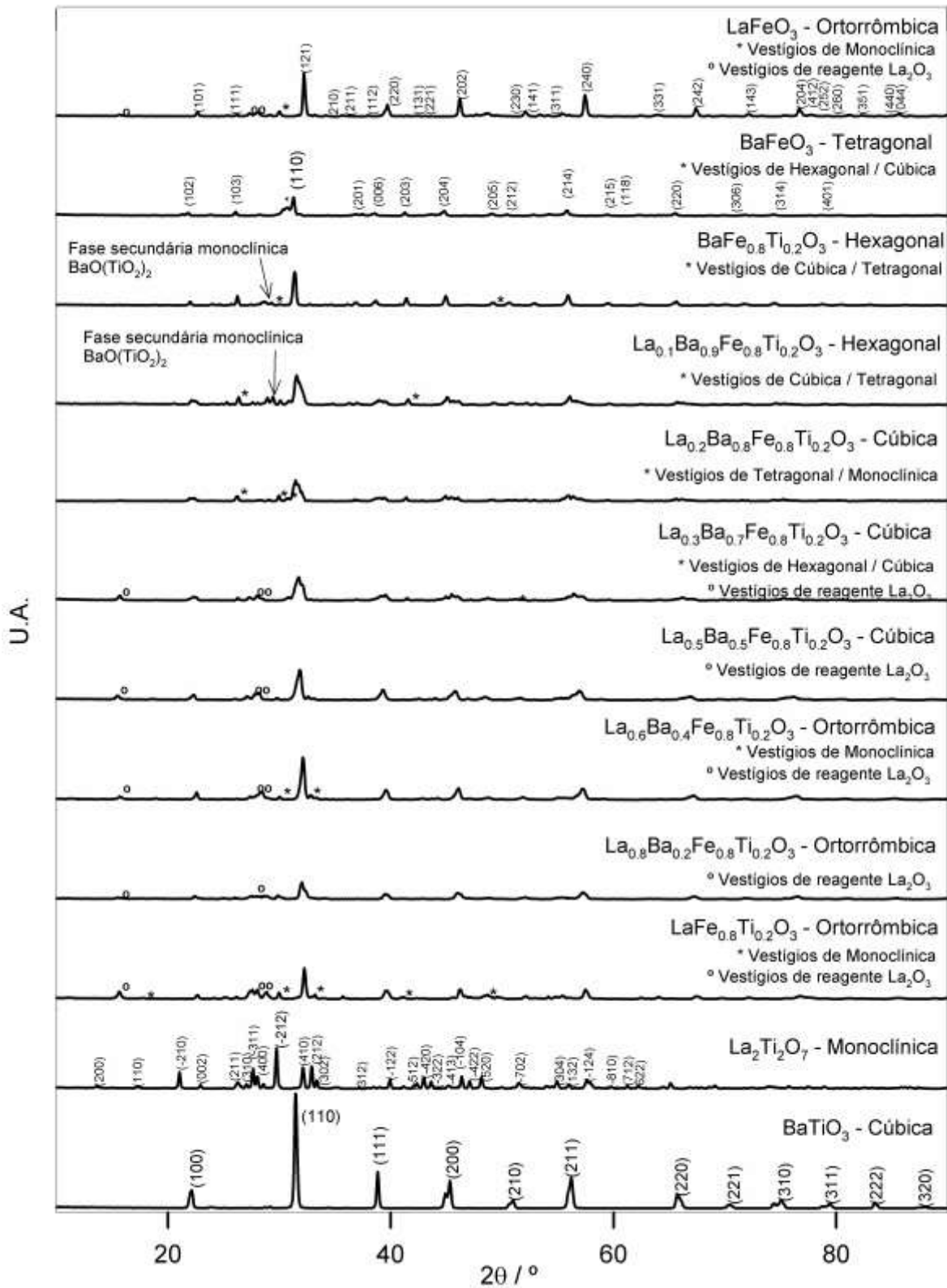
$x = 1; 0.8; 0.6; 0.5; 0.3; 0.2; 0.1; 0$ , (MC, 1130°C, 4h)



# Apêndice 7

## DRX da série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$

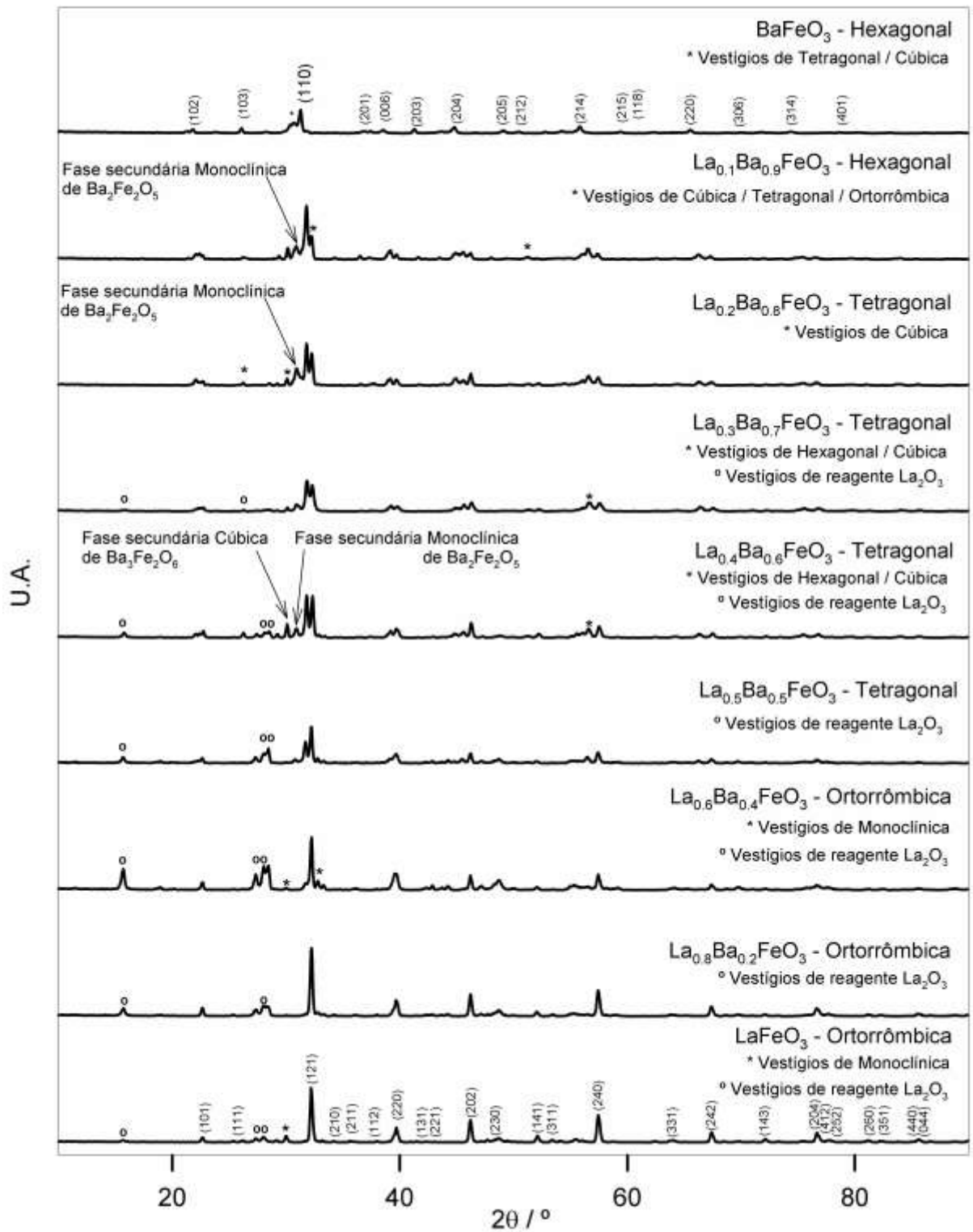
$x = 1; 0.8; 0.6; 0.5; 0.3; 0.2; 0.1; 0$ , (MC, 1130°C, 4h)



# Apêndice 8

## DRX da série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$

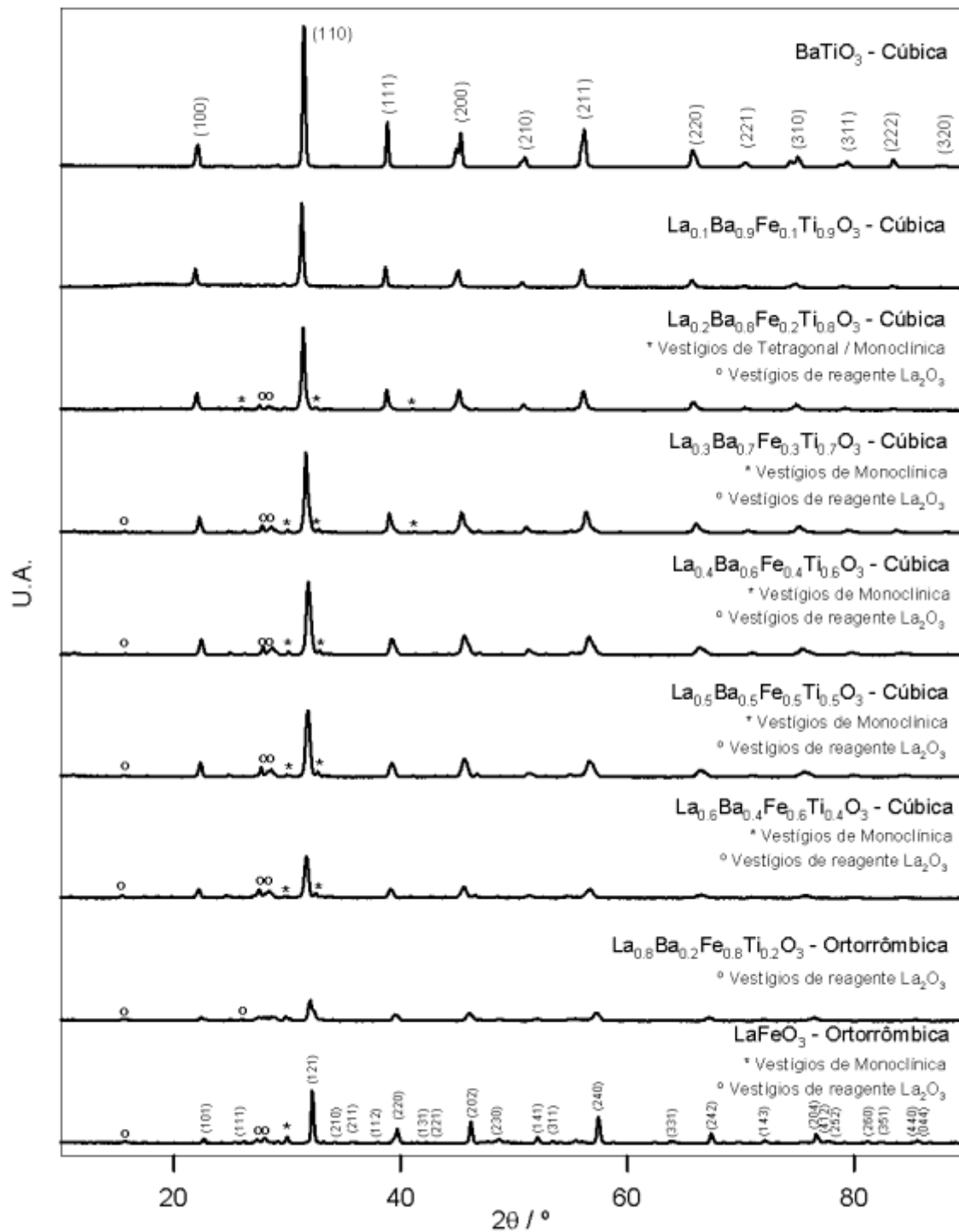
$x = 1; 0.8; 0.6; 0.5; 0.4; 0.3; 0.2; 0.1; 0$ , (MC, 1130°C, 4h)



# Apêndice 9

## DRX da série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$

$x=y= 1; 0.8; 0.6; 0.5; 0.4; 0.3; 0.2; 0.1; 0$  (MC, 1130°C, 4h)

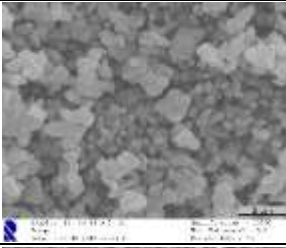
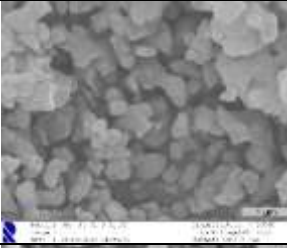
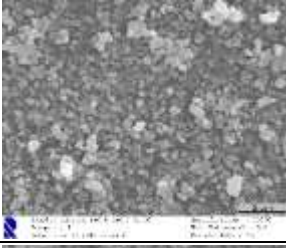
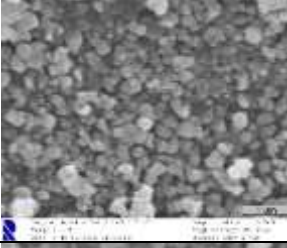
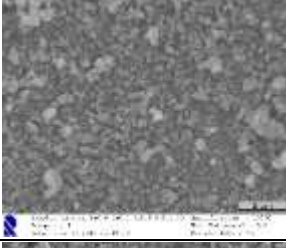
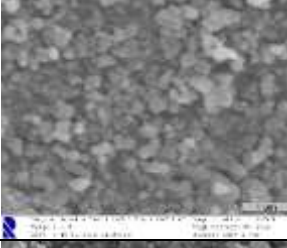


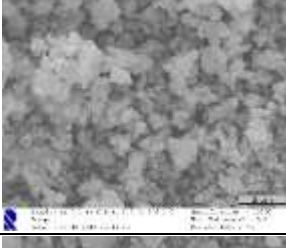
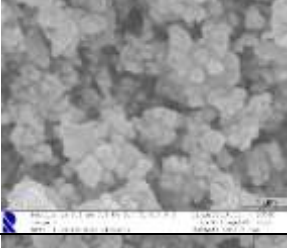
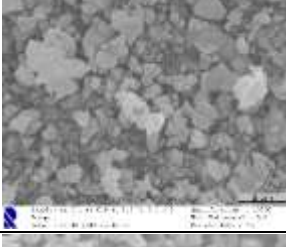
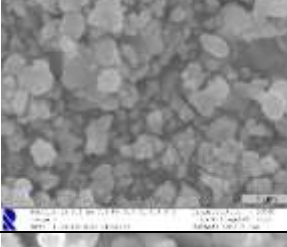
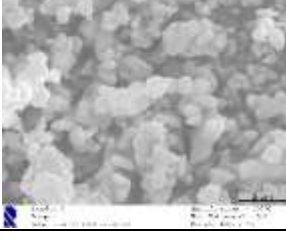
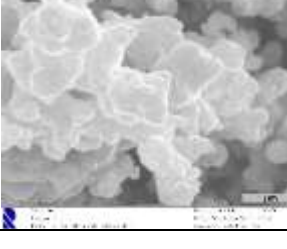


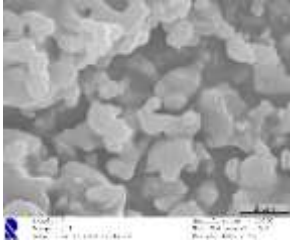
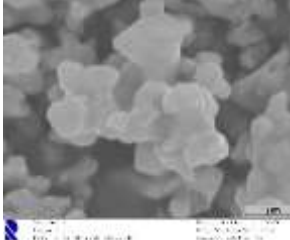
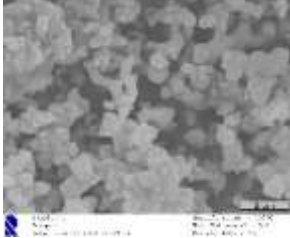
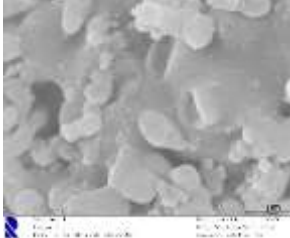
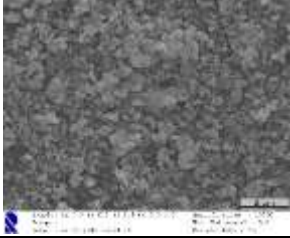
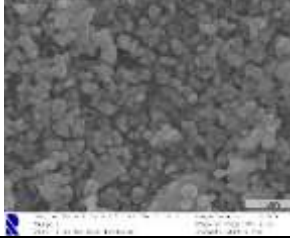
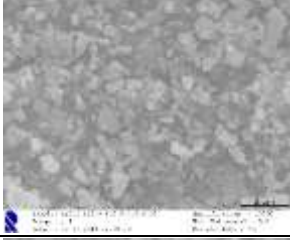
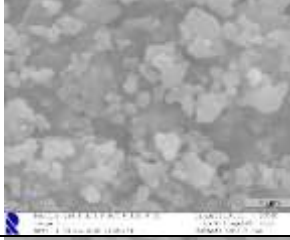
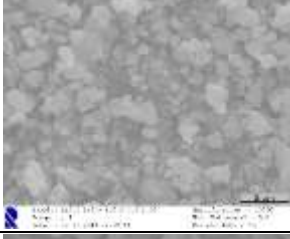
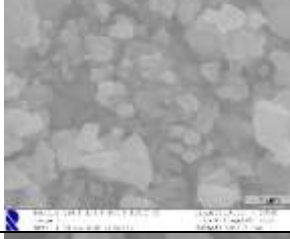
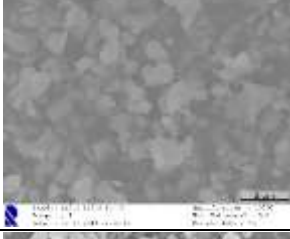
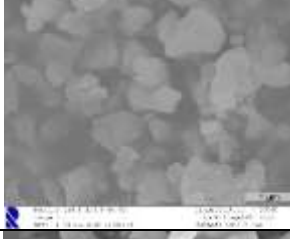
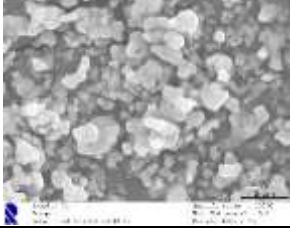
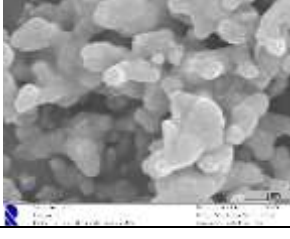
# Apêndice 10

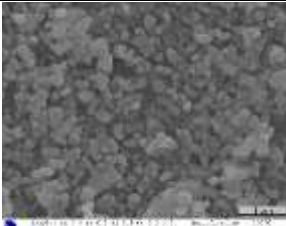
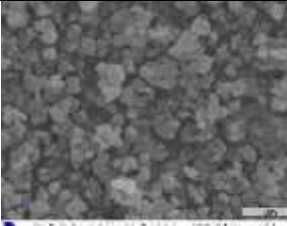
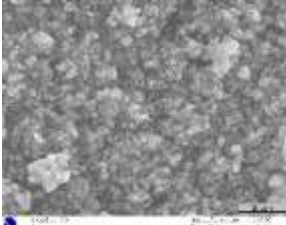
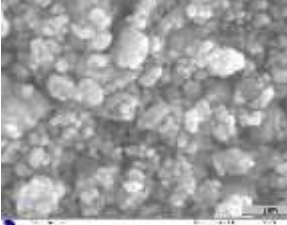
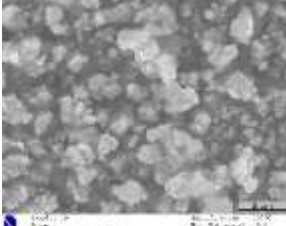
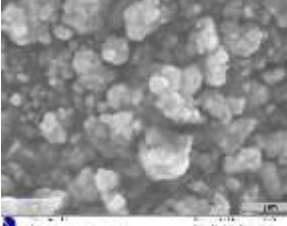
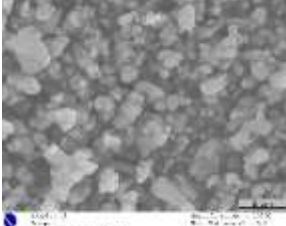
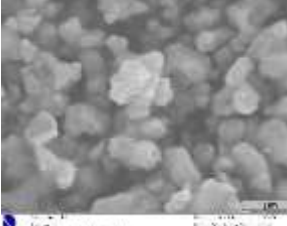
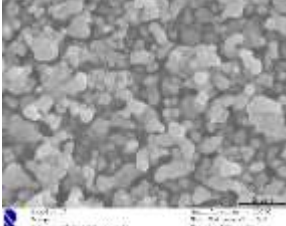
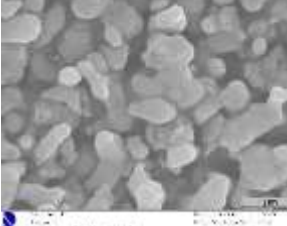
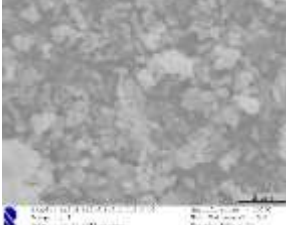
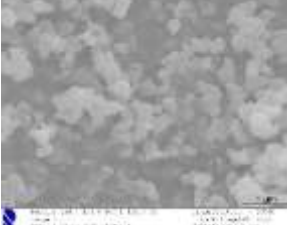
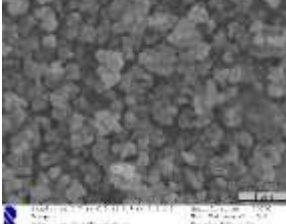
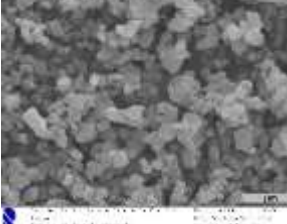
## Micrografias SEM das perovesquites $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$

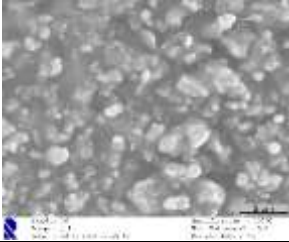
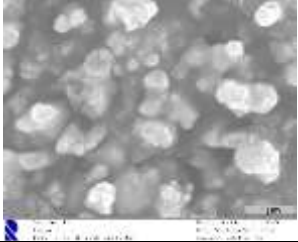
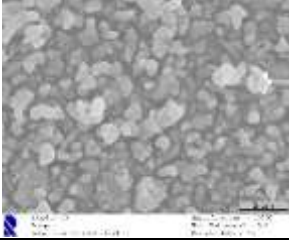
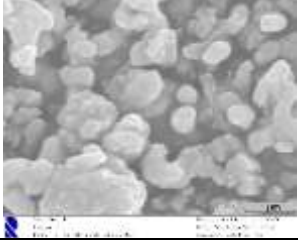
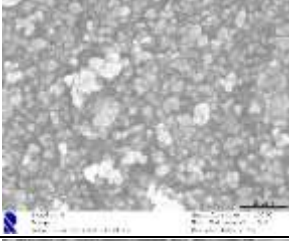
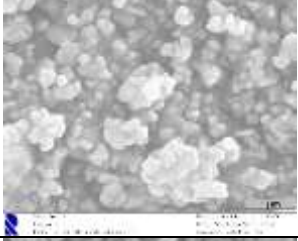
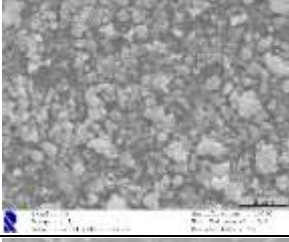
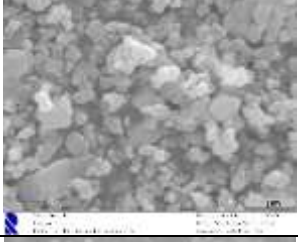

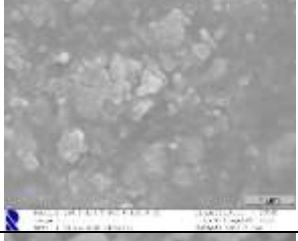
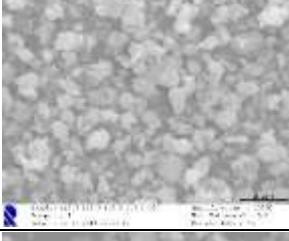
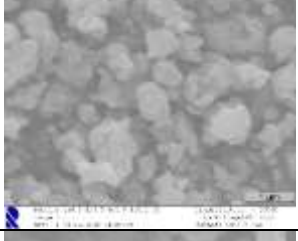
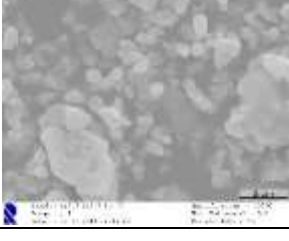

Preparadas pelo método cerâmico (MC) e pelo método de polimerização de complexos (PC) com ampliações  $\times 10000$  e  $\times 20000$

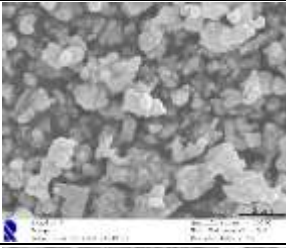
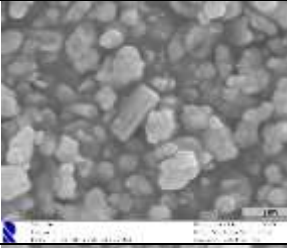
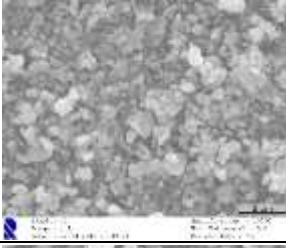
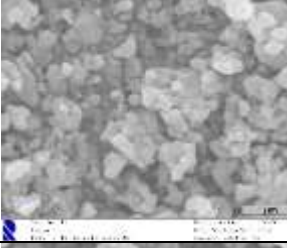
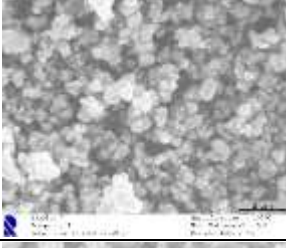
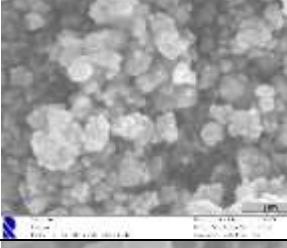
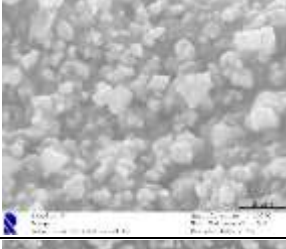
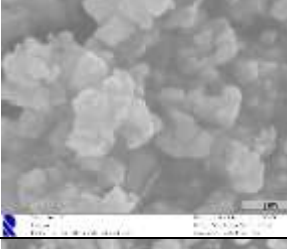
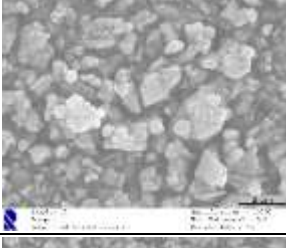
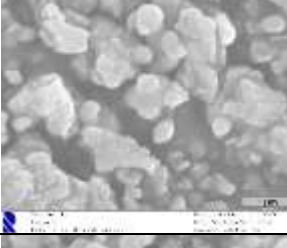
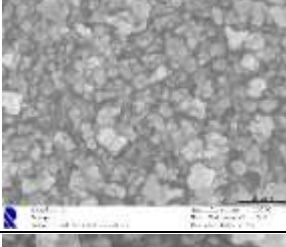
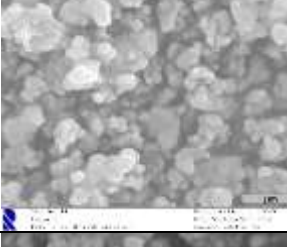
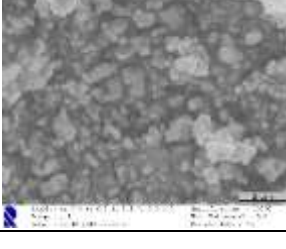
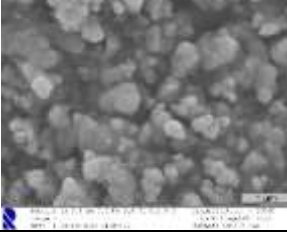
	Método de síntese	Temp. / <sup>o</sup> C tempo/h	SEM 10000 x	SEM 20000 x
$\text{BaTiO}_3$	Cerâmico	1130 4		
	PC*	900 3+3		
		1130 2		
$\text{BaFe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$	Cerâmico	1130 4		
$\text{BaFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	Cerâmico	1130 4		
$\text{BaFeO}_3$	Cerâmico	1130 4		

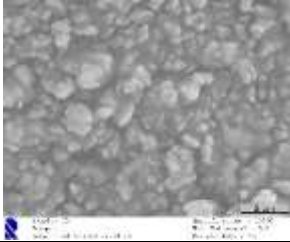
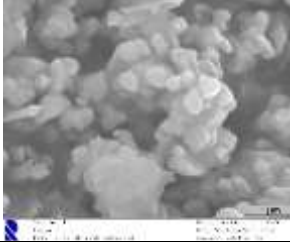
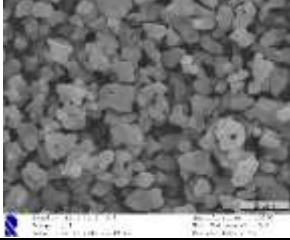
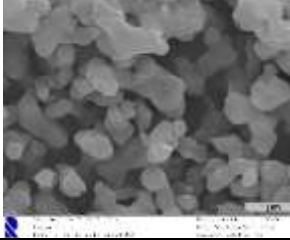
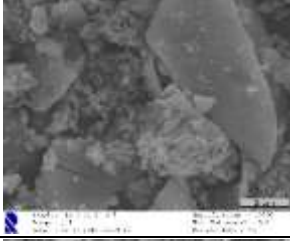
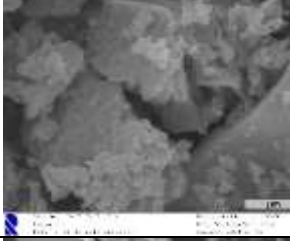
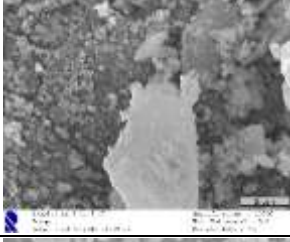
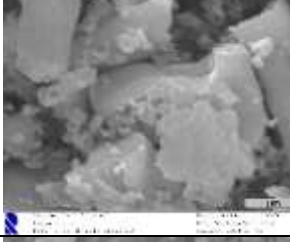
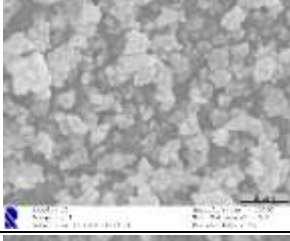
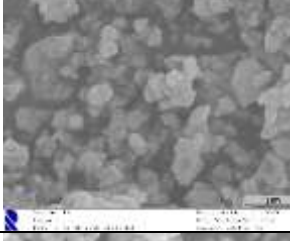
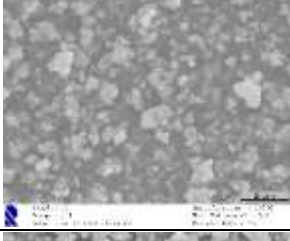
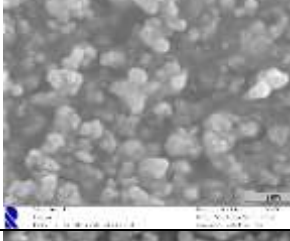
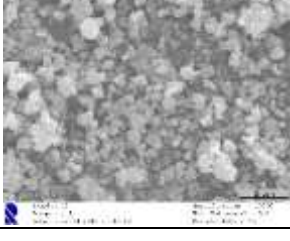
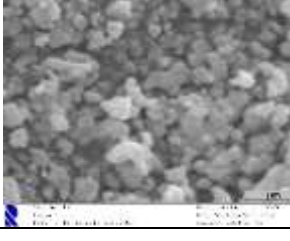
	<i>PC*</i>	900 3+3		
$La_{0.1}Ba_{0.9}TiO_3$	<i>Cerâmico</i>	1130 4		
$La_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{0.1}Ti_{0.9}O_3$	<i>Cerâmico</i>	1130 4		
$La_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{0.2}Ti_{0.8}O_3$	<i>Cerâmico</i>	1130 4		
$La_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_3$	<i>Cerâmico</i>	1130 4		
$La_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3$	<i>Cerâmico</i>	1130 4		
$La_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	<i>Cerâmico</i>	1130 4		

$La_{0.1}Ba_{0.9}FeO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.2}Ba_{0.8}TiO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.2}Ba_{0.8}Fe_{0.2}Ti_{0.8}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.2}Ba_{0.8}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.2}Ba_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.2}Ba_{0.8}FeO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.3}Ba_{0.7}TiO_3$	Cerâmico	1130 4		

$La_{0.3}Ba_{0.7}Fe_{0.3}Ti_{0.7}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.3}Ba_{0.7}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.3}Ba_{0.7}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.3}Ba_{0.7}FeO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.4}Ba_{0.6}TiO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.4}Ba_{0.6}Fe_{0.1}Ti_{0.9}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.4}Ba_{0.6}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_3$	Cerâmico	1130 4		

$La_{0.4}Ba_{0.6}FeO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.5}Ba_{0.5}TiO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.2}Ti_{0.8}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.5}Ba_{0.5}FeO_3$	Cerâmico	1130 4		

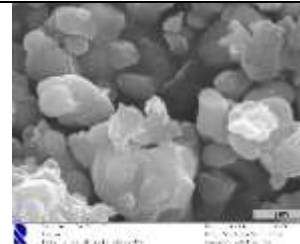
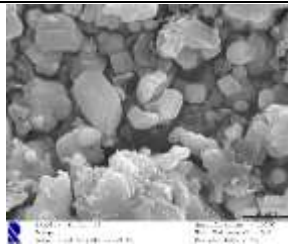
$La_{0.6}Ba_{0.4}TiO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.6}Ba_{0.4}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.6}Ba_{0.4}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.6}Ba_{0.4}FeO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.8}Ba_{0.2}TiO_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$La_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	Cerâmico	1130 4		

$La_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3$	Cerâmico	1130 4		
	Cerâmico	1130 4		
$La_2Ti_2O_7$	PC*	800 24		
		1130 4		
$LaFe_{0.6}Ti_{0.4}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$LaFe_{0.8}Ti_{0.2}O_3$	Cerâmico	1130 4		
$LaFeO_3$	Cerâmico	1130 4		

$FeTiO_3$

Cerâmico

1130  
4



# Anexo I

## Tabelas de Shannon

ION	EC	CN	SP	CR	'IR'	ION	EC	CN	SP	CR	'IR'	ION	EC	CN	SP	CR	'IR'
AC+3 6P 6 VI			1.26	1.12	R	CL-1 3P 6 VI			1.67	1.81	P	GD+3 4F 7 VII			1.14	1.00	
AG+1 4D10 II			.81	.67		CL+5 3S 2 III PY			.26	.12		VIII			1.193	1.053	R
IV			1.14	1.00	C	CL+7 2P 6 IV			.22	.08	*	IX			1.247	1.107	RC
IVSQ			1.16	1.02		VI			.41	.27	A	GE+2 4S 2 VI			.87	.73	A
V			1.23	1.09	C	CM+3 5F 7 VI			1.11	.97	R	GE+4 3D10 IV			.530	.390	*
VI			1.29	1.15	G	CM+4 5F 6 VI			.99	.85	R	VI			.670	.530	R*
VIII			1.36	1.22		VIII			1.09	.95	R	H +1 1S 0 I			-.24	-.38	
VIII			1.42	1.28		CO+2 3D 7 IV	HS		.72	.58		II			-.04	-.18	
AG+2 4D 9 IVSQ			.93	.79		V			.81	.67	C	HF+4 4F14 IV			.72	.58	R
VI			1.08	.94		VI	LS		.79	.65	R	VI			.85	.71	R
AG+3 4D 8 IVSQ			.81	.67		HS			.885	.745	R*	VII			.90	.76	
VI			.89	.75	R	VIII			1.04	.90		VIII			.97	.83	
AL+3 2P 6 IV			.53	.39	*	CO+3 3D 6 VI	LS		.685	.545	R*	HG+1 6S 1 III			1.11	.97	
Y			.62	.48		HS			.75	.61		VI			1.33	1.19	
VI			.875	.535	R*	CO+4 3D 5 IV	VI		.54	.40		HG+2 5D10 II			.83	.69	
AM+2 5P 7 VII			1.35	1.21		VI	HS		.67	.53	R	IV			1.10	.96	
VIII			1.40	1.26		CR+2 3D 4 VI	LS		.87	.73	E	VI			1.16	1.02	
IX			1.45	1.31		HS			.94	.80	R	VIII			1.28	1.14	R
AM+3 5F 6 VI			1.115	.975	R	CR+3 3D 3 VI			.735	.615	R*	HO+3 4F10 VI			1.041	.901	R
VIII			1.23	1.09		CR+4 3D 2 IV			.55	.41		VIII			1.155	1.015	R
AM+4 5F 5 VI			.99	.85	R	VI			.69	.55	R	IX			1.212	1.072	R
VIII			1.09	.95		CR+5 3D 1 IV			.485	.345	R	X			1.26	1.12	
AS+3 4S 2 VI			.72	.58	A	VI			.63	.49	EA	I -1 5P 6 VI			2.06	2.20	A
AS+5 3D10 IV			.475	.335	R*	VIII			.71	.57		I +5 5S 2 III PY			.58	.44	*
VI			.60	.46	C*	CR+6 3P 6 VI			.40	.26		VI			1.09	.95	
AT+7 5D10 VI			.76	.62	A	VI			.58	.44	C	I +7 4D10 IV			.56	.42	
AU+1 5D10 VI			1.51	1.37	A	CS+1 5P 6 VI			1.81	1.67		VI			.67	.53	
AU+5 5D 8 IVSQ			.82	.68		VIII			1.88	1.74		IN+3 4D10 IV			.76	.62	
VI			.99	.85	A	IX			1.92	1.78		VI			.940	.800	R*
AU+5 5D 6 VI			.71	.57		X			1.95	1.81		VIII			1.06	.92	RC
d +1 1S 2 III			.15	.01	*	XI			1.99	1.85		IR+3 5D 6 VI			.82	.68	E
IV			.25	.11	+	XII			2.02	1.88		IR+4 5D 5 VI			.745	.625	R
VI			.41	.27	C	CU+i 3D10 II			.60	.46		IR+5 5D 4 VI			.71	.57	EM
BA+2 5P 6 VI			1.49	1.35		IV			.74	.60	E	K +1 3P 6 IV			1.51	1.37	
VII			1.52	1.38	C	VI			.91	.77	E	VI			1.52	1.38	
VIII			1.56	1.42		CU+2 3D 9 IV			.71	.57		VII			1.60	1.46	
IX			1.61	1.47		IVSQ			.71	.57	*	VIII			1.65	1.51	
X			1.66	1.52		V			.79	.65	*	IX			1.69	1.55	
XI			1.71	1.57		VI			.87	.73		X			1.73	1.59	
XII			1.75	1.61	C	CU+3 3D 8 VI	LS		.68	.54		XII			1.78	1.64	
BE+2 1S 2 III			.30	.16		D +1 1S 0 II			.04	-.10		LA+3 4D10 VI			1.172	1.032	R
IV			.41	.27	*	DT+2 4F10 VI			1.21	1.07		VII			1.24	1.10	
VI			.59	.45	C	VII			1.27	1.13		VIII			1.300	1.160	R
BI+3 6S 2 Y			1.10	.96	C	VIII			1.33	1.19		IX			1.356	1.216	R
VI			1.17	1.03	R*	UY+3 4F 9 VI			1.052	.912	R	X			1.41	1.27	
VIII			1.31	1.17	R	VII			1.11	.97		XII			1.50	1.36	C
BI+5 5D10 VI			.90	.76	E	VIII			1.167	1.027	R	LI+1 1S 2 IV			.730	.590	*
BK+3 5F 8 VI			1.10	.96	R	IX			1.223	1.083	R	VI			.90	.76	C
BK+4 5F 7 VI			.97	.83	R	ER+3 4F11 VI			1.030	.890	R	VIII			1.06	.92	C
VIII			1.07	.93	R	VII			1.085	.945		LU+3 4F14 VI			1.001	.861	R
BR-1 4P 6 VI			1.62	1.46	P	VIII			1.144	1.004	R	VIII			1.117	.977	R
BR+3 4P 2 IVSQ			.73	.59		IX			1.202	1.062	R	IX			1.172	1.032	R
BR+5 4S 2 III PY			.45	.31		EU+2 4F 7 VI			1.31	1.17		MG+2 2P 6 IV			.71	.57	
BR+7 3D10 IV			.39	.25		VII			1.34	1.20		V			.80	.66	
VI			.53	.39	A	VIII			1.39	1.25		VI			.860	.720	*
C +4 1S 2 III			.06	-.08	P	IX			1.44	1.30		VIII			1.03	.89	C
IV			.29	.15		EU+3 4F 6 VI			1.49	1.35		HS			.80	.66	
VI			.30	.16	A	VII			1.087	.947	R	HS			.89	.75	C
CA+2 3P 6 VI			1.14	1.00		VIII			1.15	1.01		LS			.81	.67	E
VII			1.20	1.06	*	IX			1.206	1.066	R	HS			.970	.830	R*
VIII			1.26	1.12	*	FX			1.260	1.120	R	VII			1.04	.90	C
IX			1.32	1.18		F -1 2P 6 II			1.145	1.285		VIII			1.10	.96	R
X			1.37	1.23	C	III			1.16	1.30		HS			.72	.58	
XII			1.48	1.34	C	IV			1.17	1.31		HS			.785	.645	R*
CD+2 4D10 IV			.92	.78		VI			1.19	1.33		HS			.72	.58	R
V			1.01	.87		F +7 1S 2 VI			.22	.08	A	MN+2 3D 5 IV			.53	.39	R
VI			1.09	.95		FE+2 3D 6 IV	HS		.77	.63		HS			.670	.530	R*
VII			1.17	1.03	C	IVSQ	HS		.78	.64		VI			.47	.33	R
VIII			1.24	1.10	C	VI	LS		.75	.61	E	MN+5 3D 2 IV			.395	.255	
XII			1.45	1.31		HS			.920	.780	R*	MN+6 3D 1 IV			.39	.25	
CE+3 6S 1 VII			1.15	1.01	R	VIII	HS		1.06	.92	C	VI			.60	.46	A
VII			1.21	1.07	E	FE+3 3D 5 IV	HS		.63	.49	*	VI			.83	.69	E
VIII			1.283	1.143	R	Y			.72	.58		MO+3 4D 3 VI			.790	.650	RM
IX			1.336	1.196	R	VI	LS		.69	.55	R	MO+4 4D 2 VI			.60	.46	R
X			1.39	1.25		HS			.785	.645	R*	MO+5 4D 1 IV			.75	.61	R
XII			1.48	1.34	C	VIII	HS		.92	.78		VI			.55	.41	R*
CE+4 5P 6 VI			1.01	.87	R	FE+4 3D 4 VI			.725	.585	R	V			.64	.50	
VIII			1.11	.97	R	FE+6 3D 2 IV			.39	.25	R	VI			.73	.59	R*
X			1.21	1.07		FR+1 6P 6 VI			1.94	1.80	A	VII			.87	.73	
XII			1.28	1.14		GA+3 3D10 IV			.61	.47	*	N -3 2P 6 IV			1.32	1.46	A
CF+3 6D 1 VI			1.09	.95	R	V			.69	.55		N +3 2S 2 VI			.30	.16	A
CF+4 5F 8 VI			.961	.821	R	VI			.760	.620	R*	N +5 1S 2 III			.064	-.104	
VIII			1.06	.92		GO+3 4F 7 VI			1.078	.938	R	VI			.27	-.13	A

ION	EC	CN	SP	CR	*IR*	ION	EC	CN	SP	CR	*IR*	ION	EC	CN	SP	CR	*IR*			
NA+1	2P	6	IV		1.13	.99	PR+3	4F	2	VI	1.13	.99	TC+4	4D	3	VI	.785	.645	RM	
					1.14	1.00					1.266	1.126	TC+5	4D	2	VI	.74	.60	ER	
					1.16	1.02					1.319	1.179	TC+7	4P	6	IV	.51	.37		
					1.26	1.12	PR+4	4F	1	VI	.99	.85	TE-2	5P	6	VI	.70	.56	A	
					1.32	1.18					1.10	.96	TE+4	5S	2	III	2.07	2.21	P	
					1.38	1.24	PT+2	5D	8	IVSQ	.74	.60					.66	.52		
					1.53	1.39					.94	.80					.80	.66		
NB+3	4D	2	VI		.86	.72	PT+4	5D	6	VI	.765	.625	TE+6	4D10	IV	VI	1.11	.97		
					.82	.68	PT+5	5D	5	VI	.71	.57					.57	.43	C	
					.93	.79	PU+3	5F	5	VI	1.14	1.00					.70	.56	*	
NB+4	4D	1	VI		.82	.68	PU+4	5F	4	VI	1.00	.86	TH+4	6P	6	VI	1.08	.94	C	
					.83	.69					1.10	.96					1.19	1.05	RC	
					.83	.69	PU+5	5F	3	VI	.88	.74					1.23	1.09	*	
					.88	.74	PU+6	5F	2	VI	.85	.71					1.27	1.13	E	
ND+2	4F	4	VIII		1.43	1.29	RA+2	6P	6	VIII	1.62	1.48					1.32	1.18	C	
					1.49	1.35					1.84	1.70					1.35	1.21	C	
ND+3	4F	3	VI		1.123	.983	RB+1	4P	6	VI	1.66	1.52	TI+2	3D	2	VI	1.00	.85	E	
					1.249	1.109					1.70	1.56	TI+3	3D	1	VI	.810	.670	R*	
					1.303	1.163					1.75	1.61	TI+4	3P	6	IV	.56	.42	C	
					1.41	1.27					1.77	1.63					.45	.31	C	
NI+2	3D	8	IV		.69	.55					1.80	1.66					.745	.605	R*	
					.63	.49					1.83	1.69					.48	.34	C	
					.77	.63					1.86	1.72	TL+1	6S	2	VI	1.64	1.50	R	
					.830	.690					1.97	1.83					1.73	1.59	R	
NI+3	3D	7	VI	LS	.70	.56	RE+4	5D	3	VI	.77	.63					1.84	1.70	RE	
					.74	.60	RE+5	5D	2	VI	.72	.58	TL+3	5D10	IV	VI	.89	.75		
					.62	.48	RE+6	5D	1	VI	.69	.55					1.025	.885	R	
NI+4	3D	6	VI	LS	1.24	1.1	RE+7	5P	6	IV	.52	.38					1.12	.98	C	
ND-2	5F16	VI			1.24	1.1					.67	.53	TM+2	4F13	VI	VI	1.17	1.03		
NP+2	5F	5	VI		1.24	1.10					.805	.665					1.23	1.09		
NP+3	5F	4	VI		1.01	.87	RM+3	4D	6	VI	.74	.60	TM+3	4F12	VI	VI	1.020	.880	R	
NP+4	5F	3	VI		1.12	.98	RM+4	4D	5	VI	.69	.55					1.134	.994	R	
NP+5	5F	2	VI		.89	.75	RU+3	4D	5	VI	.82	.68					1.192	1.052	R	
NP+6	5F	1	VI		.86	.72	RU+4	4D	4	VI	.760	.620	U +3	5F	3	VI	1.12	1.025	R	
NP+7	6P	6	VI		.85	.71	RU+5	4D	3	VI	.705	.565	U +4	5F	2	VI	1.03	.89		
O -2	2P	6	II		1.21	1.35	RU+7	4D	1	IV	.52	.38					1.09	.95	E	
					1.22	1.36	RU+8	4P	6	IV	.50	.36					1.14	1.00	R*	
					1.24	1.38	S -2	-3P	6	VI	1.70	1.84	P				1.19	1.05	E	
					1.26	1.40	S +4	3S	2	VI	.51	.37	A				1.31	1.17	E	
					1.28	1.42	S +6	2P	6	IV	.26	.12	*				.90	.76	E	
OH-1					1.18	1.32					.43	.29	C	U +5	5F	1	VI	.98	.84	E
					1.20	1.34	SB+3	5S	2	IVPY	.90	.76					.99	.85	*	
					1.21	1.35					.94	.80					.66	.52		
					1.23	1.37					.90	.76	A				.87	.73	*	
OS+4	5D	4	VI		.770	.630	SB+5	4D10	VI	.74	.60	*					.95	.81	E	
OS+5	5D	3	VI		.715	.575	SC+3	3P	6	VI	.885	.745	R*				1.00	.86		
OS+6	5D	2	VI		.63	.49					1.010	.870	R*	V +2	3D	3	VI	.93	.79	
OS+7	5D	1	VI		.685	.545	SE-2	4P	6	VI	1.84	1.98	P	V +3	3D	2	VI	.780	.640	R*
OS+8	5P	6	IV		.665	.525	SE+4	4S	2	VI	.64	.50	A	V +4	3D	1	VI	.67	.53	
P +3	3S	2	VI		.63	.49	SE+6	3D10	IV	.42	.28	*					.72	.58	R*	
P +5	2P	6	IV		.31	.17					.56	.42	C	V +5	3P	6	IV	.86	.72	E
					.43	.29	SI+4	2P	6	IV	.40	.26	*					.495	.355	R*
					.52	.38					.540	.400	R*				.50	.36	*	
PA+3	5F	2	VI		1.18	1.04	SM+2	4F	6	VII	1.38	1.22					.58	.44		
PA+4	6D	1	VI		1.04	.90					1.41	1.27					.80	.66	RM	
					1.15	1.01	SM+3	4F	5	VI	1.48	1.32					.76	.62	R	
					.92	.78					1.098	.958	R				.56	.42	*	
					1.05	.91					1.16	1.02	E				.65	.51		
					1.09	.95					1.219	1.079	R				.74	.60	*	
PB+2	6S	2	IVPY		1.12	.98					1.272	1.132	R	XE+6	4D10	IV	VI	.54	.40	
					1.33	1.19	SN+4	4D10	IV	.69	.55	R					.62	.48		
					1.37	1.23					.76	.62	C	Y +3	4P	6	VI	1.040	.900	R*
					1.43	1.29					.830	.690	R*				1.10	.96		
					1.49	1.35					.89	.75					1.159	1.019	R*	
					1.56	1.40					.95	.81	C				1.215	1.075	R*	
					1.59	1.45					1.32	1.18					1.16	1.02		
					1.63	1.49	SR+2	4P	6	VI	1.32	1.18					1.22	1.08	E	
PB+4	5D10	IV	VI		.79	.65					1.40	1.26					1.28	1.14		
					.87	.73					1.35	1.21					1.008	.868	R*	
					.915	.775					1.45	1.31					1.065	.925	E	
					1.08	.94					1.50	1.36	C				1.125	.985	R	
PD+1	4D	9	I		.73	.59	TA+3	5D	2	VI	.86	.72	E	Zn+2	3D10	IV	VI	1.182	1.042	R
PD+2	4D	8	IVSQ		.78	.64					.88	.74	E				.74	.60	*	
					1.00	.86	TA+4	5D	1	VI	.82	.68	E				.82	.68	*	
PD+3	4D	7	VI		.90	.76	TA+5	5P	6	VI	.78	.64					.880	.740	R*	
PD+4	4D	6	VI		.755	.615					.83	.69					1.04	.90	C	
PD+5	4F	4	VI		1.11	.97					.88	.74					.73	.59	R	
					1.233	1.093	TB+3	4F	8	VI	1.043	.923					.80	.66	C	
					1.284	1.144					1.12	.98	E				.86	.72	R*	
					1.08	.94					1.180	1.040	R				.92	.78	*	
PD+6	6S	2	VI		1.08	.94					1.235	1.095	R				.98	.84	*	
					1.22	1.08	TB+4	4F	7	VI	.90	.76	R				1.03	.89		
					.81	.67					1.02	.88								

EC = electronic configuration; CN = coordination number (SQ = square planar; PY = pyramidal); SP = spin state (HS = high spin; LS = low spin); CR = crystal radii; \*IR\* = corrected traditional ionic radii (do not use); R = value taken from <