



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

**Síntese e caracterização de compostos da série
 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. Sua aplicação como filmes
fotocatalíticos na degradação do corante acid
orange 7**

Ana Cristina Proença de Matos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Industrial
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof.^a Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco

Covilhã, outubro de 2015

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha filha, ao meu marido, ao meu pai e à minha mãe pelo carinho e apoio demonstrado durante toda esta etapa do meu percurso académico e que muito me ajudou na concretização desta dissertação de mestrado.

O futuro dependerá daquilo que fazemos no presente.

Mahatma Gandhi

Agradecimentos

Começo por agradecer à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Maria de Lurdes Franco Ciríaco pelo apoio, incentivo, disponibilidade e conhecimento transmitido ao longo deste trabalho.

Ao Centro de ótica da UBI, nomeadamente à Eng.^a Ana Paula Gomes e ao Mestre João Matos agradeço, não só pelas imagens de SEM e de TEM, mas também pela simpatia e a forma como se mostraram disponíveis para a observação das amostras. Quero agradecer também ao João Nuno pelos diversos resultados de difração de raios-X.

Não poderia deixar de agradecer à minha amiga e colega ao longo do meu percurso académico, Vânia Marques, pela ajuda nos momentos menos bons e a alegria nas comemorações dos bons momentos.

Finalmente, agradeço à minha família, avós, pais, marido e filha, o apoio e a confiança que sempre depositaram em mim ao longo do meu percurso académico. Um agradecimento especial aos meus pais pela forma como me ensinaram a nunca desistir dos meus objetivos.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi a preparação de compostos do tipo perovskite e sua utilização em filmes, como fotocatalisadores, em processos de fotodegradação.

Inicialmente é abordada a preparação de compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ através do método cerâmico, partindo de uma mistura estequiométrica dos reagentes BaCO_3 , PbO_2 e Bi_2O_3 , os quais foram submetidos a tratamento térmico até à temperatura de 780 °C. O material obtido foi caracterizado estruturalmente por difração de raios-X e morfologicamente por microscopia eletrônica de varrimento e microscopia eletrônica de transmissão. Destas análises resultou a identificação de uma única fase cristalina para todas as amostras sintetizadas da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, tendo-se feito a determinação dos valores de parâmetros da célula unitária de cada composto e estimado a ordem de grandeza dos cristalitos presentes nas amostras na forma de pós. As amostras da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ com valor de x até 0,5 foram indexadas numa estrutura cúbica, verificando-se que o parâmetro de malha aumentava linearmente com o grau de substituição de Pb por Bi, desde $a = 4,27141 \text{ \AA}$ até $4,32333 \text{ \AA}$; a amostra BaBiO_3 foi indexada numa estrutura monoclinica, obtendo-se os parâmetros de unidade de malha de $a = 6,16988 \text{ \AA}$, $b = 6,17844 \text{ \AA}$, $c = 8,66049 \text{ \AA}$ e $\beta = 90,15689 \text{ \AA}$. Os cristalitos obtidos apresentam dimensões da ordem de $1 \mu\text{m}$, verificando-se uma diminuição geral no tamanho dos mesmos nas amostras com bismuto.

Os filmes dos óxidos foram obtidos pelo método “slurry-paint”, através da deposição dos pós da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ em placas de espuma de níquel. A morfologia desses filmes foi estudada através de microscopia eletrônica de varrimento, verificando-se um bom revestimento do substrato.

Posteriormente, esses filmes foram usados como fotocatalisadores na degradação de soluções com concentração de 25 mg L^{-1} do corante acid orange 7. A radiação usada foi a de uma lâmpada de ultravioleta que emitia ao c.d.o. de 278 nm, com uma potência de 7 W. Os ensaios de degradação de um corante escolhido como composto modelo foram monitorizados por espectrofotometria de UV/visível. A par dos ensaios fotocatalíticos realizaram-se ensaios de fotólise que permitiram verificar que os filmes preparados apresentavam atividade fotocatalítica. Os filmes contendo Bi mostraram-se mais eficientes na degradação do corante acid orange 7, tendo-se obtido, ao fim das 6 horas de ensaio, a remoção quase total da cor.

Palavras-chave

perovskite; $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$; fotocatalise; acid orange 7

Abstract

The aim of this work is the compounds preparation of the perovskite structure type and its use in films such as photocatalysts, in photodegradation processes.

The preparation of compounds $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ were done using the ceramic method, starting from a stoichiometric mixture of the reagents BaCO_3 , PbO_2 and Bi_2O_3 , which were submitted to a heat treatment to a temperature of 780 °C. The obtained material was structurally characterized by X-ray diffraction and morphologically by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. From these analysis resulted single crystalline phase identification for all samples synthesized of the series $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ and it was made the unit cell parameters determination of each compound and estimated the magnitude of the crystallites found in samples in the powders form. The samples of the series $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ with value from x to 0,5 have been indexed in a cubic structure and it was verified that the unit cell parameter increased linearly with the degree of substitution of Pb for Bi, since $a = 4,27141 \text{ \AA}$ to $4,32333 \text{ \AA}$; BaBiO_3 sample was indexed in a monoclinic structure, obtaining the parameters of the cell unit $a = 6,16988 \text{ \AA}$, $b = 6,17844 \text{ \AA}$, $c = 8,66049 \text{ \AA}$ and $\beta = 90,15689 \text{ \AA}$. The obtained crystallites present dimensions in order of 1 \mu m , with an overall size decrease of the same in the samples with bismuth.

The oxides films were obtained by the method "slurry-paint", through the deposition of powders of the series $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ on nickel foam. These films morphology was studied through scanning electron microscopy, verifying a good substrate coating.

Subsequently, these films were used as photocatalysts on solutions degradation with concentration of 25 mg L^{-1} of the dye acid orange 7. The radiation used was a UV lamp that emitted the wavelength of 278 nm, with a power of 7 W. The degradation tests of the chosen dye as model compound were monitored by UV/vis spectrophotometry. Photocatalysts tests were held at the same time that the photolysis tests which allowed the checking of the prepared films that presented a photocatalytic activity. Films containing Bi were more efficient at the dye acid orange 7 degradation and it was obtained, at the end of 6 hours test, the almost complete colour removal.

Keywords

perovskite; $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$; photocatalysis; acid orange 7

Índice

1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica	3
2.1 Óxidos do tipo perovskite	3
2.2 Fotocatálise heterogénea	6
2.3 Azo corantes - acid orange 7	7
3 Materiais e métodos	11
3.1 Materiais e equipamentos	11
3.1.1 Materiais	11
3.1.2 Equipamentos	12
3.2 Métodos	12
3.2.1 Síntese dos compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$	12
3.2.2 Caracterização estrutural e morfológica dos pós	13
3.2.3 Preparação dos filmes dos compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$	17
3.2.4 Ensaio de degradação do corante acid orange 7	18
3.2.5 Análise por espectrofotometria de ultravioleta-visível	19
4 Resultados e discussão	21
4.1 Caracterização estrutural e morfológica das amostras na forma de pós	21
4.2 Caracterização morfológica dos filmes	27
4.3 Ensaio de fotólise e fotocatalise do acid orange 7	28
5 Conclusão	39
Bibliografia	41
Apêndice	43
Anexos	45

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Estrutura cúbica simples da perovskite ABO_3 (Adaptado de Carvalho, 2007)	3
Figura 2.2 - Estrutura cristalina do $BaPbO_3$ (Ritter, et al., 1989)	5
Figura 2.3 - Estrutura cristalina do $BaBiO_3$ (Cava, 2000)	6
Figura 2.4 - Esquema do mecanismo de fotoativação do fotocatalisador utilizado em processos de oxidação (Adaptado de Suri et al, 1993)	7
Figura 2.5 - Alguns grupos cromóforos constituintes dos corantes (Romana, 2012)	8
Figura 2.6 - Estrutura química de um corante tipo azo (Romana, 2012)	8
Figura 2.7 - Espécies do corante AO7 presentes em solução aquosa (Pires, 2013)	9
Figura 2.8 - Estrutura química do azo corante acid orange 7 (AO7) (Lucilha e Takashima, 2009)	10
Figura 3.1 - Esquema da difração na condição de Bragg	14
Figura 3.2 - Tipos de radiação emitida pela matéria quando submetida a um feixe de elétrons (Adaptado de Piedade, 2014)	15
Figura 3.3 - Gama de sinais emitidos durante a interação de um feixe altamente energético de elétrons com um material (Adaptado de Piedade, 2014)	16
Figura 3.4 - Montagem experimental para a oxidação fotocatalítica	19
Figura 3.5 - Representação dos processos que sucedem quando um feixe de radiação incide numa célula com solução absorvente (Adaptado de Martinho, 1994)	20
Figura 4.1 - Difratoograma dos pós de $BaPbO_3$	21
Figura 4.2 - Difratoograma dos pós de $BaPb_{0,9}Bi_{0,1}O_3$	22
Figura 4.3 - Difratoograma dos pós de $BaPb_{0,5}Bi_{0,5}O_3$	22
Figura 4.4 - Difratoograma dos pós de $BaBiO_3$	22
Figura 4.5 - Parâmetros de rede (calculados a partir dos difratogramas) em função do grau de substituição x para $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$	24
Figura 4.6 - Micrografias por microscopia eletrónica de varrimento dos compostos da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$, com ampliações 2000 e 7000X	24
Figura 4.7 - Micrografias por microscopia eletrónica de transmissão dos compostos da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$	26
Figura 4.8 - Micrografias por microscopia eletrónica de varrimento da placa porosa de níquel e dos filmes dos compostos da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ com ampliações 60 e 200X	27
Figura 4.8 - Micrografias por microscopia eletrónica de varrimento da placa porosa de níquel e dos filmes dos compostos da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ com ampliações 60 e 200X	29

Figura 4.9 - Espectros da fotólise de uma solução de AO7 25 mg L ⁻¹	29
Figura 4.10 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, ao longo dos ensaios de fotólise, de uma solução de AO7 25 mg L ⁻¹	30
Figura 4.11 - Espectros referentes à fotocatalise de uma solução de acid orange 7 (25 mg L ⁻¹) com o filme BaPbO ₃	31
Figura 4.12 - Espectros referentes à fotocatalise de uma solução de acid orange 7 (25 mg L ⁻¹) com o filme BaPb _{0,9} Bi _{0,1} O ₃	31
Figura 4.13 - Espectros referentes à fotocatalise de uma solução de acid orange 7 (25 mg L ⁻¹) com o filme BaPb _{0,5} Bi _{0,5} O ₃	32
Figura 4.14 - Espectros referentes à fotocatalise de uma solução de acid orange 7 (25 mg L ⁻¹) com o filme BaBiO ₃	32
Figura 4.15 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, da solução AO7, 25 mg L ⁻¹ , ao longo dos ensaios de fotocatalise com o filme BaPbO ₃ , para os 3 ensaios	32
Figura 4.16 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, da solução AO7, 25 mg L ⁻¹ , ao longo dos ensaios de fotocatalise com o filme BaPb _{0,9} Bi _{0,1} O ₃ , para os 3 ensaios	33
Figura 4.17 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, da solução AO7, 25 mg L ⁻¹ , ao longo dos ensaios de fotocatalise com o filme BaPb _{0,5} Bi _{0,5} O ₃ , para os 3 ensaios	33
Figura 4.18 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, da solução AO7, 25 mg L ⁻¹ , ao longo dos ensaios de fotocatalise com o filme BaBiO ₃ , para os 3 ensaios	33
Figura 4.19 - Comparação das absorvâncias relativas, a 310 nm, obtidas nos 1 ^{os} ensaios de cada fotocatalisador	34
Figura 4.20 - Comparação das absorvâncias relativas, a 310 nm, obtidas nos 2 ^{os} ensaios de cada fotocatalisador	35
Figura 4.21 - Comparação das absorvâncias relativas, a 484 nm, obtidas nos 1 ^{os} ensaios de cada fotocatalisador	35
Figura 4.22 - Comparação das absorvâncias relativas, a 484 nm, obtidas nos 1 ^{os} ensaios de cada fotocatalisador	36
Figura 4.23 - Comparação das absorvâncias relativas, a 484 nm, obtidas nos 2 ^{os} ensaios de cada fotocatalisador	36
Figura 4.24 - Comparação das absorvâncias relativas, a 484 nm, obtidas nos 3 ^{os} ensaios de cada fotocatalisador	37

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados	11
Tabela 3.2 - Equipamentos utilizados	12
Tabela 4.1 - Parâmetros de rede experimentais e teóricos para os compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$	23
Tabela 4.2 - Percentagem de remoção de absorvância, a 484 nm, para a fotólise e para a fotocatalise com os filmes da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, no final de 6 horas de ensaio	37

Lista de acrónimos

Abreviaturas

A07	Acid Orange 7
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
c.d.o.	Comprimento de onda
EDS	Espectroscopia dispersiva de raios-X
JCPDS-ICDD	Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data
POA	Processos oxidativos avançados
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
TEM	Microscopia eletrónica de transmissão
UBI	Universidade da Beira Interior
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visível

Símbolos

A	Absorvância
c	Concentração
d	Distância
I_0	Intensidade do feixe incidente
I	Intensidade do feixe transmitido
b	Percurso ótico da radiação no meio
T	Transmitância
ε	Coefficiente de absorção molar
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de difração

Capítulo 1

Introdução

A poluição e a degradação dos recursos naturais são o resultado do elevado crescimento populacional e do desenvolvimento industrial. Uma grande preocupação dos governos de vários países tem sido o controlo ambiental, a fim de garantir a melhoria da qualidade de vida das gerações atuais e futuras e, para isso, foram criados centros de pesquisa que procuram tecnologias mais adequadas para reverter a tendência à degradação ambiental (Bis, 2010).

Os efluentes líquidos industriais resultam dos diversos processos industriais e as suas características dependem da natureza da indústria, das matérias-primas processadas, das etapas de transformação utilizadas no processo, da incorporação de substâncias líquidas indesejadas na água, do porte da indústria e do modelo de gestão empregado. Às inúmeras substâncias orgânicas presentes num efluente damos o nome de carga orgânica (Cammarota, 2011).

Para o combate à poluição, o tratamento de efluentes deve ser corrigido e aperfeiçoado e é por isso que têm vindo a ser desenvolvidas algumas tecnologias capazes de removerem das águas residuais a matéria orgânica não biodegradável (Bis, 2010).

A fotocatalise heterogénea tem sido bastante eficaz na remoção de poluentes tóxicos. Surgiu há cerca de três décadas, quando *Fujishima e Honda (1972)* realizavam algumas experiências de foto-oxidação da água com eléctrodos de TiO_2 . A força propulsora para as pesquisas sobre a fotocatalise foi a possibilidade da formação de radicais hidróxilo a partir da molécula de água, fazendo incidir luz solar num semiconductor (Nogueira e Jardim, 1998).

A procura de novos materiais com propriedades fotocatalíticas, particularmente de óxidos metálicos com estrutura tipo perovskite, tem vindo a crescer nas últimas décadas. Neste trabalho, compostos da série $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$ vão ser testados como potenciais fotocatalisadores na degradação de poluentes.

Assim, o objectivo deste trabalho consistiu em sintetizar compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ e aplicá-los em filmes que possibilitem a fotodegradação de corantes, nomeadamente o azo corante acid orange 7.

Esta dissertação é constituída por 5 capítulos. O capítulo 1 refere-se à introdução do trabalho, no qual se pretende dar a conhecer os principais objetivos do trabalho.

No capítulo 2 apresenta-se uma breve revisão bibliográfica do estudo da síntese dos compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ e sua aplicação como filmes fotocatalíticos na degradação do corante acid orange 7.

No capítulo 3 listam-se os reagentes e equipamentos utilizados e descreve-se o procedimento experimental associado ao desenvolvimento do trabalho. São ainda apresentados os conceitos básicos e princípios de funcionamento das técnicas utilizadas.

O capítulo 4 refere-se à apresentação e análise dos resultados obtidos da caracterização dos compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ sintetizados, da caracterização dos filmes decorrentes da deposição desses mesmos pós e resultados da sua aplicação na fotodegradação do corante acid orange 7.

O capítulo 5 corresponde à apresentação das conclusões obtidas ao longo da realização do trabalho.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Óxidos do tipo perovskite

Um certo número de óxidos metálicos é capaz de decompor fotocataliticamente poluentes sob irradiação de luz UV. Para se utilizar luz solar foi necessário procurar materiais com fotoatividade na gama do visível. Óxidos ternários com diferentes estruturas cristalinas têm sido utilizados como fotocatalisadores (Barrocas, 2014).

Os óxidos com estrutura do tipo perovskite têm como fórmula geral ABO_3 , onde A é o maior dos cátions, este lugar é normalmente ocupado por um metal alcalino ou alcalino terroso e B é um metal de transição (Barrocas, 2014). A célula unitária é cúbica simples, como mostra a figura 2.1, em que os íons A se acomodam nos vértices, os íons B ocupam o centro do cubo e os íons de oxigênio ocupam o centro das faces, coordenando octaedricamente o íon B (Carvalho, 2007). Estes óxidos oferecem a possibilidade de adaptar a sua estrutura realizando substituições catiónicas em ambas as posições, A ou B, e ainda pela possibilidade de regular as suas propriedades óticas e elétricas. Nestes compostos é possível mudar e aperfeiçoar as suas propriedades catalíticas (Barrocas, 2014).

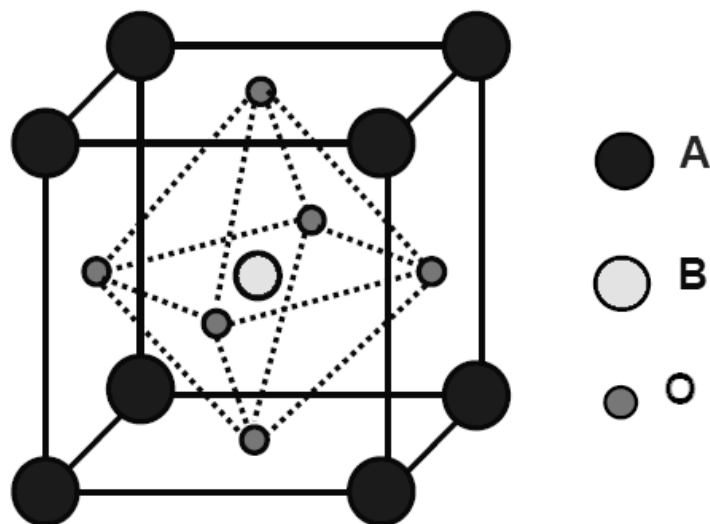


Fig. 2.1 - Estrutura cúbica simples da perovskite ABO_3 (Adaptado de Carvalho, 2007)

Desde a descoberta do $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$, este composto atraiu muito a atenção pelas suas interessantes propriedades físicas.

O $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ pode ser formado pela substituição do Pb pelo Bi, no caso do $BaPbO_3$ ($x=0$), a substituição parcial do Pb por Bi para $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ($0 < x < 1$) e a substituição total no $BaBiO_3$ ($x=1$). A perovskite $BaPbO_3$ é um conhecido óxido metálico condutor.

A supercondutividade no sistema $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ocorre na fronteira de transição metal-semicondutor na composição referente ao intervalo $0,05 < x < 0,35$. Sem qualquer elemento de transição, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ apresenta estrutura de perovskite (Chen, et al., 2013).

O BaBiO_3 é reconhecido como um composto principal da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. O estado de oxidação do Bi no BaBiO_3 tem sido desde sempre matéria de discussão. Sabendo que a média do estado de oxidação do Bi no BaBiO_3 é +4, poderá indicar a existência do Bi nestes compostos com os estados de oxidação III e V. O deslocamento de átomos de oxigênio à volta dos átomos de Bi, combinados com a inclinação do octaedro BiO_6 , pensa-se ser responsável pela band gap condutora do BaBiO_3 .

Para algumas investigações e aplicações, estratégias de síntese referenciadas têm sido usadas para preparar materiais monofásicos de óxidos de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. O método de reação por via sólida é geralmente o usado (Chen, et al., 2013).

Além de uma elevada temperatura de síntese, processos de moagem e prensagem são muitas vezes necessários para gerar atividade suficiente e homogeneidade química nas matérias-primas e sais obtidos (Chen, et al., 2013).

Segundo Luz et al. (2010) o valor do parâmetro de rede (a) para a estrutura cristalina do $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ encontra-se entre os valores 4,26 e 4,32 Å, apresentando distorção acima de uma substituição de Bi acima de 0,5 (Luz, et al., 2010).

A perovskite BaPbO_3 é a matéria-prima dos supercondutores das séries $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ e $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$. Um facto importante da sua estrutura eletrónica é a existência de uma ampla banda de condução que teve origem na mistura dos estados Pb 6s e O 2p. O BaPbO_3 apresenta características de semi-metal (Fu e Martens, 2000).

Hope e Blinne (1958), Wagner e Binder (1958,1959) e Nitta et al. (1965) relataram que à temperatura ambiente a perovskite BaPbO_3 apresenta uma estrutura cúbica; os valores por eles determinados para o parâmetro de malha a foram 4,27, 4,265 e 4,267 Å, respetivamente.

Shannon e Bierstedt [1970] determinaram uma estrutura pseudo-cúbica para o BaPbO_3 , com uma célula unitária similar às perovskites CaTiO_3 , CdSnO_3 e SrZrO_3 , todos com estrutura ortorrômbica (Chang, et al., 2001).

Wagner e Binder (1958, 1959) mostraram que o BaPbO_3 se forma a temperaturas inferiores a 1000°C e se decompõe em Ba_2PbO_4 e outros compostos acima de 1000°C (Chang, et al., 2001).

Quando os eletrões são introduzidos no BaPbO_3 pela adição de Bi ou Sb, como substitutos parciais do Pb, ele torna-se um supercondutor (Fu e Martens, 2000).

A par da sua boa condutividade este material torna-se num bom candidato para uma pasta condutora, resistências, uma capa resistente à corrosão para elétrodos de baterias e material constituinte de elétrodos para aplicação de filmes finos de BaTiO_3 (Sun, et al., 2002).

A figura 2.2 apresenta a estrutura cristalina do BaPbO_3 , onde os círculos pretos representam os iões Ba, os círculos abertos os iões oxigênio e os iões Pb encontram-se no

centro do octaedro de oxigénios (Ritter, et al., 1989).

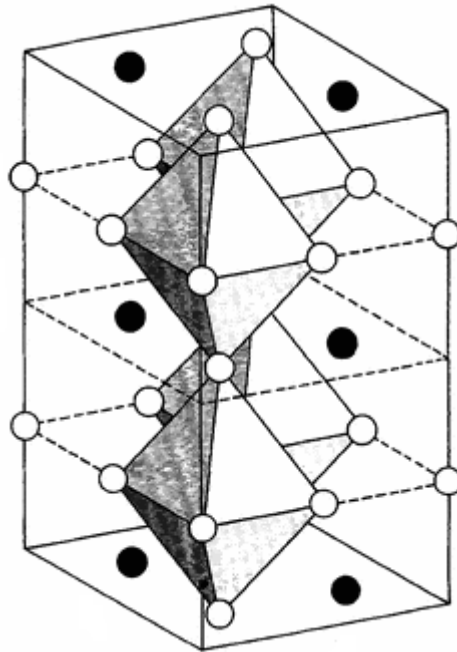


Fig. 2.2 - Estrutura cristalina do BaPbO₃ (Ritter, et al., 1989)

O composto BaBiO₃ foi preparado pela primeira vez em 1963. Embora a estrutura do BaBiO₃ tenha sido imediatamente identificada como sendo do tipo perovskite, vários grupos lhe atribuíram uma simetria romboédrica, ortorrômbica, monoclinica ou triclinica. Todos os grupos concordaram, usando a técnica de difração de raios-X, que esses estudos não evidenciavam uma célula unitária maior do que a esperada para o BaBiO₃. Assim, isto indicaria um estado de oxidação de 4+ para o Bi pois a desproporção do Bi⁴⁺ numa mistura de Bi³⁺ e Bi⁵⁺ deveria produzir uma célula unitária maior. Muitos investigadores assumiram que este composto contém uma mistura de Bi³⁺ e Bi⁵⁺ simplesmente porque um estado de oxidação 4+ para o Bi nunca foi estabelecido em nenhum outro composto (Sleight, 2015).

Cox *et al.* (1976) definiram para o BaBiO₃ uma simetria monoclinica cujos parâmetros de rede são $a = 6,181(1) \text{ \AA}$, $b = 6,136(1) \text{ \AA}$ e $c = 8,670(1) \text{ \AA}$ a uma dada temperatura ambiente (Cava, 2000).

A estrutura cristalina do BaBiO₃ é apresentada na figura 2.3.

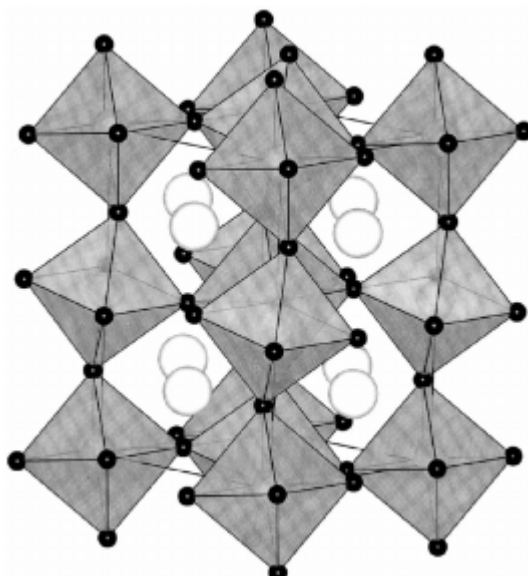


Figura 2.3 - Estrutura cristalina do BaBiO₃ (Cava, 2000)

Óxidos com estrutura tipo perovskite de uma série homóloga BaPb_{1-x}Sb_xO₃ foram testados, com sucesso, como ânodos na degradação de poluentes orgânicos (Rodrigues, et al., 2014; Ciriaco, et al., 2006; Pacheco, et al., 2014).

2.2 Fotocatálise heterogênea

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) encontram-se entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão a ser desenvolvidos. São baseados na formação de radicais hidróxilo (HO[•]), que são agentes altamente oxidantes. Devido à sua alta reatividade ($E^0 = 2,8$ V), os radicais hidróxilo podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo a sua total mineralização em dióxido de carbono, água e outros (Nogueira e Wilson, 1998).

A fotocatalise heterogênea faz parte dos Processos Oxidativos Avançados e caracteriza-se por reações heterogêneas que acontecem na interface entre uma fase sólida e uma fase líquida ou gasosa. O processo consiste na irradiação de um fotocatalisador por uma radiação que pode ser a ultravioleta (UV), com comprimentos de onda abaixo de 400 nm, sendo gerado um par elétron/lacuna na superfície do semiconductor, formando-se radicais oxidantes, não seletivos e de elevada reatividade. A fotoativação do semiconductor ocorre quando o fotocondutor é iluminado por um fóton de energia maior ou igual à diferença entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), i.e. “band-gap”, sendo o elétron anteriormente situado na banda de condução promovido para a banda de valência (transição eletrónica) criando assim o par elétron/lacuna (Santos, 2007).

Na figura 2.4 mostra-se uma representação esquemática das reações que acontecem à superfície da partícula do semiconductor.

As lacunas (h⁺) formadas mostram potenciais na faixa de +2,0 a 3,5 V. Esta gama de potencial é suficientemente positiva para gerar radicais HO[•] a partir de moléculas de água

adsorvidas na superfície do semiconductor (equação 2.1-2.3), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, do qual resulta libertação de calor (equação 2.4) (Nogueira e Jardim, 1998).

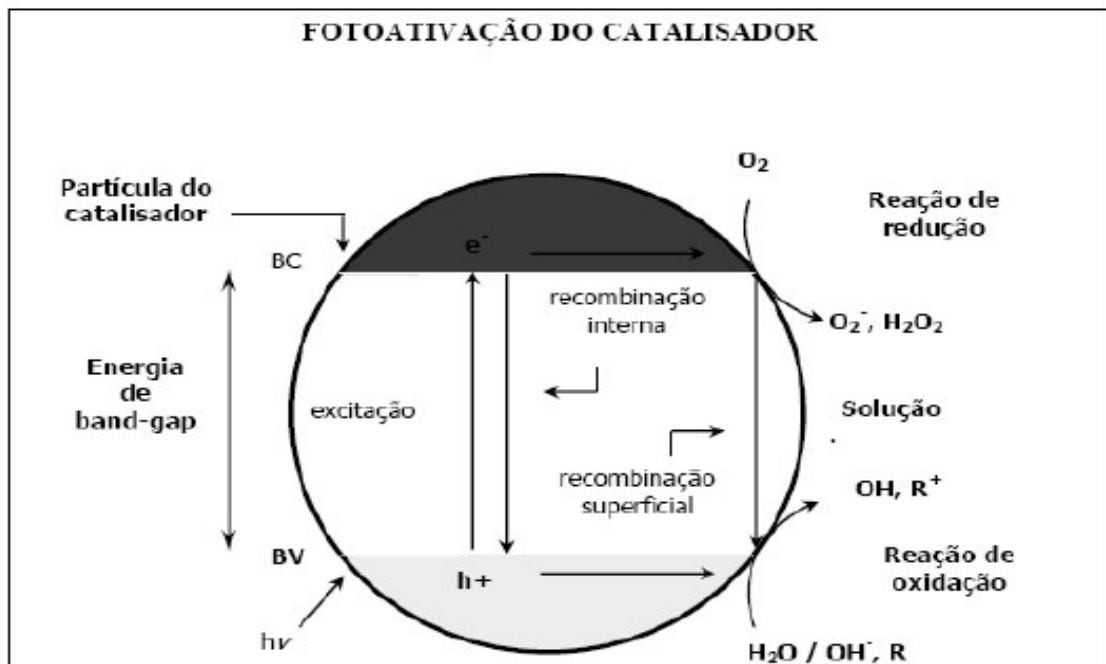
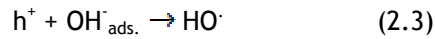
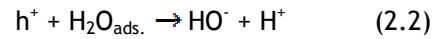
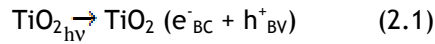


Figura 2.4 - Esquema do mecanismo de fotoativação do fotocatalisador utilizado em processos de oxidação (Adaptado de Suri et al, 1993)

2.3 Azo corantes - acid orange 7

Foi na China, em 2600 a.C. que os corantes naturais foram utilizados pela primeira vez. Os tecidos que cobriam as múmias egípcias ou sul-americanas eram coloridos.

Até meados do séc. XIV os corantes usados eram naturais, de origem animal e vegetal e foram sempre considerados bens valiosos, pelo facto de serem objeto de grande interesse e atividade comercial. Nos nossos dias são muito usados quer os corantes naturais quer os sintéticos (Romana, 2012).

Corantes naturais são substâncias coradas extraídas de uma matéria-prima animal ou vegetal por processos físico-químicos tais como a dissolução, a precipitação, entre outros, ou por processos bioquímicos, como por exemplo, a fermentação (Romana, 2012).

No início do séc. XX, os corantes sintéticos substituíram os corantes naturais, pois a nível económico estes seriam muito mais competitivos.

Os corantes classificam-se pela sua cor, estrutura e método de aplicação através de um nome genérico, o seu Colour Index (CI).

Os corantes apresentam um grupo cromóforo, relacionado com a cor que o composto adquire pela absorção de uma parte da energia radiante. A este grupo dá-se o nome de azo, nitro, etc.

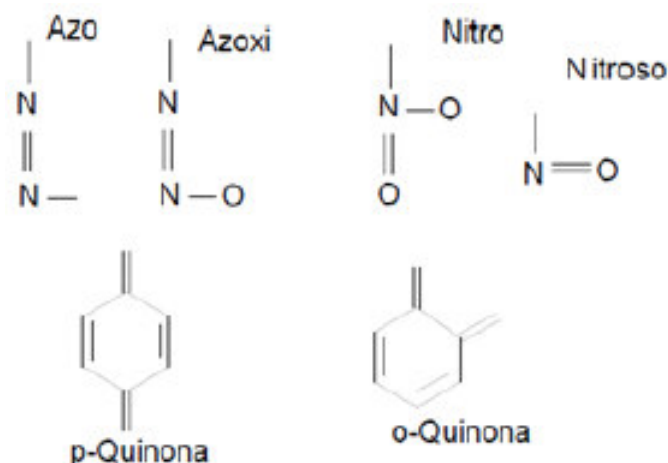


Figura 2.5 - Alguns grupos cromóforos constituintes dos corantes (Romana, 2012)

Os corantes azóicos são uma das classes mais usadas, possuem o grupo -N=N-, grupo azo, sendo um grupo de corantes muito utilizado, que quando se encontram em vários números nas moléculas são distinguidos como mono-azo, di-azo e poli-azo (Romana,2012).

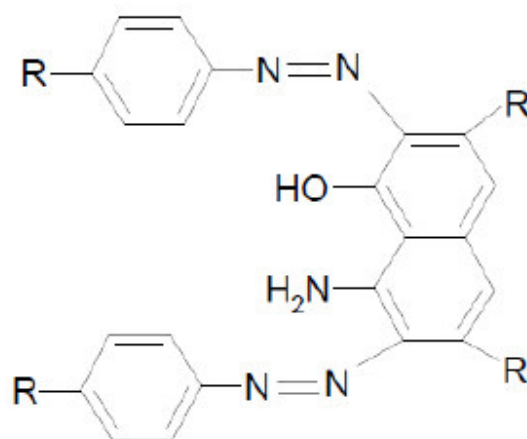


Figura 2.6 - Estrutura química de um corante tipo azo (Romana, 2012)

Muitos compostos orgânicos e inorgânicos são coloridos porque absorvem luz visível. Os azo corantes possuem cores diferentes dependendo dos tipos de substituintes que se encontram nos anéis aromáticos e são intensamente coloridos devido a uma forte absorção na

região do espectro do visível pois o grupo $-N=N-$, ligado entre os anéis aromáticos, estende a conjugação do sistema π .

A sua coloração depende da estrutura da molécula podendo variar entre a cor amarela, laranja, vermelha, azul ou verde, sendo que os mais simples apresentam uma cor amarelada ou de tons laranja.

Os azo corantes são resistentes à degradação biológica, apresentam estabilidade à luz e à oxidação (Romana, 2012).

Corante C.I. Acid Orange 7

O acid orange 7 (AO7) é um corante amplamente usado em várias indústrias, sobretudo na têxtil e cosmética. Este é um composto azo que em solução aquosa adota diferentes estruturas, consoante o pH da solução, tal como é apresentado na figura 2.7.

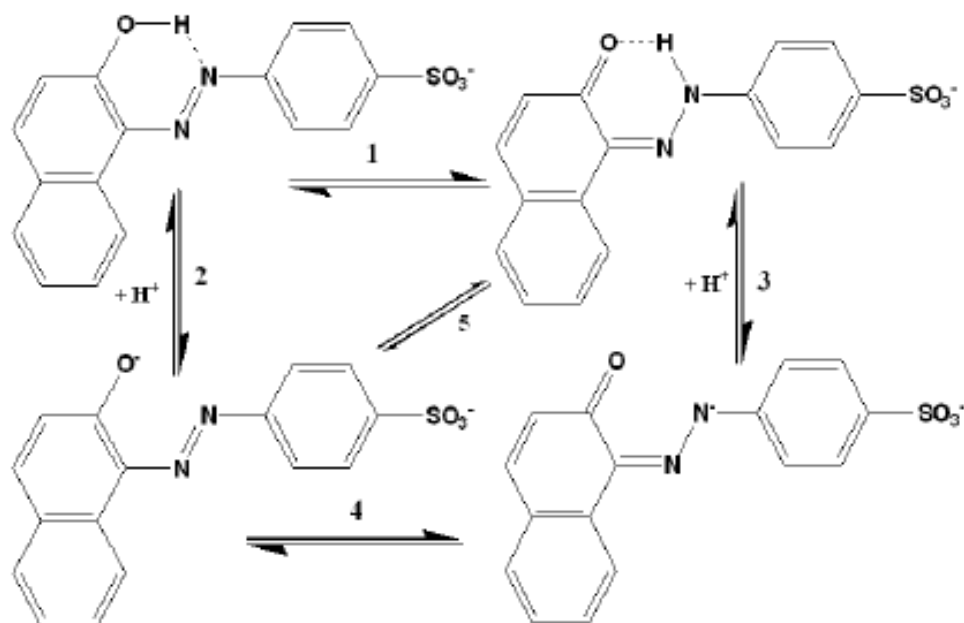


Figura 2.7 - Espécies do corante AO7 presentes em solução aquosa (Pires, 2013)

Vários equilíbrios são estabelecidos em solução aquosa, dois são ácido-base (2 e 3) e dois tautómeros (1 e 4).

A presença de tautomerismo azo/hidrazona foi discutida pela primeira vez em 1884. Entretanto, vários investigadores confirmaram a existência da forma azo e/ou hidrazona dependendo da constituição do corante e do solvente, havendo a participação de qualquer um dos tautómeros em equilíbrio ácido-base (Pires, 2013).

Segundo Lucilha e Takashima (2009), o azo corante acid orange 7, ($C_6H_{11}N_2SO_4Na$), apresenta máximos de absorção aos comprimentos de onda 485 e 430 nm que correspondem, respetivamente às formas hidrazona e azo do corante, originadas da interação tautomérica da ligação de hidrogénio entre o oxigénio do grupo naftalénico e o hidrogénio da ligação -azo correspondente, que funcionam como sítios ativos para o ataque oxidativo. Em ensaios de degradação, a diminuição das bandas com absorções máximas em 228, 255 e 307 nm, indica o

desaparecimento dos grupos aromáticos e, conseqüentemente a degradação do A07 (Lucilha e Takashima, 2009).

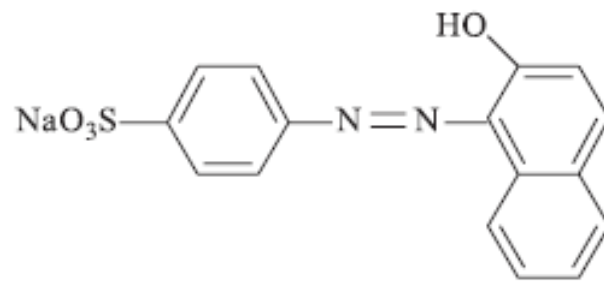


Fig. 2.8 - Estrutura química do azo corante acid orange 7 (A07) (Lucilha e Takashima, 2009)

Capítulo 3

Materiais e métodos

Neste capítulo será feita a descrição do procedimento experimental realizado durante o trabalho laboratorial. Uma pequena apresentação das técnicas usadas acompanhará esta descrição.

Inicialmente, o trabalho laboratorial compreendeu a síntese de pós de BaPbO_3 , $\text{BaPb}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{BaPb}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ e BaBiO_3 , preparados usando o método cerâmico e síntese por via sólida, utilizando como reagentes BaCO_3 , PbO_2 e Bi_2O_3 . Os pós obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A partir dos pós sintetizados prepararam-se filmes por deposição de pós sobre uma placa de espuma de níquel, recorrendo ao método de “slurry-paint”. Os filmes obtidos também foram caracterizados morfológicamente através da microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Estes últimos foram testados em ensaios de fotocatalise recorrendo à incidência de radiação ultravioleta nos filmes mergulhados em soluções com um poluente modelo, cujas amostras degradadas foram recolhidas e posteriormente analisadas por espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-vis).

3.1 Materiais e equipamentos

Nas secções seguintes descrevem-se os materiais e equipamentos usados na parte experimental do trabalho desenvolvido.

3.1.1 Materiais

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula química	Massa molar / g.mol^{-1}	Grau de pureza	Fornecedor
Carbonato de bário	BaCO_3	197,34	$\geq 99,000\%$	Fluka
Óxido de chumbo IV	PbO_2	239,20	$= 99,999\%$	Aldrich
Óxido de bismuto III	Bi_2O_3	456,96	$= 99,900\%$	Aldrich
Trítion x100	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$	647,00	_____	Aldrich

(Cont.) Tabela 3.1 - Reagentes utilizados

Acid Orange 7	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	350,32	—	Sigma
---------------	-------------------------	--------	---	-------

Como substrato dos filmes usou-se uma placa porosa de níquel, com espessura 1,6 mm, densidade aparente $0,45g/cm^3$ e porosidade 95% (Sigma).

3.1.2 Equipamentos

Tabela 3.2 - Equipamentos utilizados

Equipamento	Características
Lâmpada de radiação ultra-violeta que emite a 278 nm e com uma potência de 7 W	Philips TUV PL-S 7W/2P G23
Forno	Carbolite Furnaces STF
Difratômetro	Rigaku, modelo DMAX III/C com aquisição automática de dados
Agitador magnético	J.P Selecta, modelo Agimatic N
Microscópio eletrônico de varrimento	Hitachi S-3400 N
Microscópio eletrônico de transmissão	Hitachi HT 7700
Espetrofotômetro de UV-vis	Thermo Scientific, modelo Evolution 160

3.2 Métodos

Nas seguintes secções são descritos, de um modo geral, os métodos a que se recorreu em cada etapa do trabalho.

3.2.1 Síntese dos compostos da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$

O método cerâmico foi o escolhido para a síntese dos compostos.

Este método realiza-se a altas temperaturas, pondo-se em contacto os reagentes sólidos que anteriormente são misturados num almofariz ou usando um moinho de bolas. Mais tarde, estes reagentes são aquecidos a altas temperaturas, temperaturas essas que permitem as reações em estado sólido e também a interdifusão (Santos, 2004).

Como vantagens apresenta a sua simplicidade de execução e o seu uso na preparação de óxidos mistos, como é o caso das perovskites. Nas desvantagens podemos considerar a falta de homogeneidade dos materiais preparados e ainda o grande consumo de energia deste tipo de reações, já que estas acontecem a temperaturas bastante elevadas (Santos, 2004).

Os reagentes usados na preparação de soluções de $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ foram o $BaCO_3$, o PbO_2 e o Bi_2O_3 todos com um grau de pureza superior ou igual a 99,0%. Todos os pós foram previamente secos em estufa a $120^\circ C$, durante 1 dia e colocados num exsiccador a arrefecer, antes de proceder à pesagem rigorosa.

Em seguida pesaram-se as quantidades estequiométricas dos reagentes, $BaCO_3$, PbO_2 e Bi_2O_3 necessários para a produção de 2 g dos compostos finais ($BaPbO_3$, $BaPb_{0,9}Bi_{0,1}O_3$, $BaPb_{0,5}Bi_{0,5}O_3$ e $BaBiO_3$) e transferiu-se essas quantidades para um almofariz, onde após moagem, foram reduzidas a pó. Este processo durou cerca de 1 hora. Quando concluída esta etapa os pós foram colocados em barquinhas de alumina e estas foram submetidas a uma temperatura de $780^\circ C$ durante 24 horas. Passadas as 24 horas e depois de algum tempo de arrefecimento foi retirada uma pequena amostra que posteriormente foi analisada por difração de raios-X.

Os restantes pós foram novamente moídos e submetidos a um segundo aquecimento a $780^\circ C$, por 24 horas. Passado este tempo e após arrefecimento, uma nova amostra foi retirada e enviada para análise por difração de raios-X.

3.2.2 Caracterização estrutural e morfológica dos pós

De forma a verificar a formação da fase cristalina desejada, os pós foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X.

A caracterização morfológica destes foi feita a partir da técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e microscopia eletrónica de transmissão (TEM), obtendo-se um conhecimento da superfície dos sólidos.

Difração de raios-X

No espectro eletromagnético, os raios-X situam-se entre a radiação dos raios gama e a dos ultravioletas, sendo radiação eletromagnética de energia elevada (Barrocas, 2014).

Os raios-X resultam da interação de um feixe externo de eletrões com os eletrões do átomo. Ao fazer incidir um feixe de raios-X sobre uma amostra cristalina, os planos dos átomos farão com que o feixe seja refletido, uma vez que estes funcionam como um espelho. O espaçamento entre os planos dos átomos é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X resultando daí a reflexão referida. A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda (λ) do feixe, a distância entre cada família de planos, representados por A e B, dos átomos existentes na rede cristalina (d) e o ângulo de difração (θ), estabelecendo as direções em que ocorre a difração. A lei de Bragg representa-se através da equação (3.1):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

onde n é o número inteiro que reproduz a ordem de difração (Barrocas, 2014).

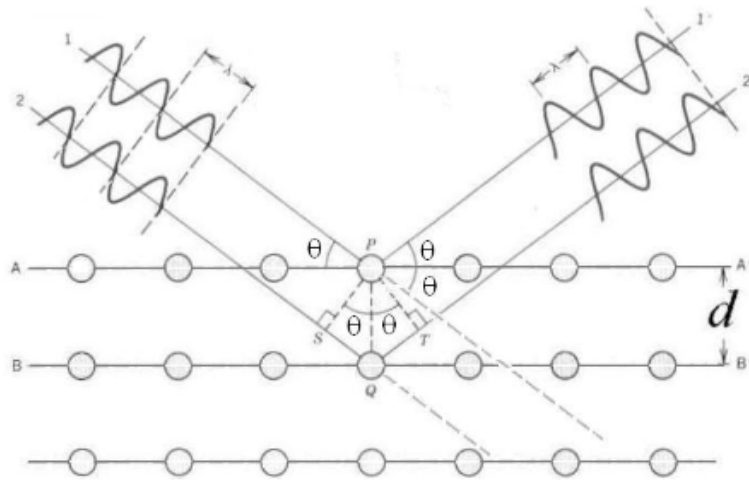


Fig. 3.1 - Esquema da difração na condição de Bragg¹

O difratograma é definido pelo tipo de rede, parâmetros da célula unitária e distribuição dos átomos ou iões que se encontram dentro da célula unitária (Barrocas, 2014).

A intensidade dos picos depende do tipo de átomos contidos na célula unitária e da sua posição na mesma, e o número e a posição das reflexões dependem dos parâmetros de célula, do tipo de rede e do comprimento de onda usado na recolha dos dados (Barrocas, 2014).

A técnica analítica de difração de raios-X é não destrutiva e permite caracterizar em termos de estrutura, materiais com estrutura cristalina por comparação com os dados pré-existentes em fichas publicadas pelo JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data) (Barrocas, 2014).

Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

No apoio à investigação científica encontramos o microscópio eletrónico de varrimento como um dos instrumentos mais utilizado na caracterização de superfícies sólidas. A técnica da microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite obter as mais variadas informações sobre a caracterização da amostra, nomeadamente a sua morfologia externa, ou seja, a sua textura e a orientação dos materiais que compõem a amostra. As amostras podem ser de materiais cerâmicos, compósitos ou metais, entre outros (Piedade, 2014).

Uma imagem 2D é formada a partir da colheita de dados ao longo de uma área preferida da superfície da amostra, imagem que apresenta as suas variações espaciais. As áreas selecionadas, em termos de largura podem variar entre 1 cm e 5 μm e estas podem ser estudadas num modo de varrimento, usando técnicas convencionais de SEM (resolução

¹ <http://www.geocities.ws/raioxusp/aula2/aula2.html>

espacial de 50 a 100 nm e uma amplificação de 20x a 30000x). Esta técnica aparece habitualmente conjugada com a técnica de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na superfície dos materiais analisados (Piedade, 2014).

A identificação de defeitos e/ou impurezas, a análise da microestrutura, a determinação da espessura, a avaliação dos estados de adesão dos revestimentos aos substratos e também uma investigação da degradação da superfície (corrosão e/ou fratura) podem ser feitas na caracterização dos materiais que revestem os substratos através do uso da microscopia eletrónica de varrimento (Piedade, 2014).

Na microscopia eletrónica de varrimento (SEM) um feixe de eletrões é focado usando um sistema de lentes eletromagnéticas e é acelerado por uma tensão que vai dos 0 aos 40 kV. Quantidades significativas de energia cinética são transportadas por este feixe de eletrões, sendo esta energia posteriormente dissipada na forma de uma variedade de sinais que resultam da interação entre os eletrões e a amostra. Estes sinais englobam eletrões secundários, responsáveis pela produção de imagens SEM, eletrões retro-difundidos que permitem distinguir a presença de regiões de átomos leves e de átomos pesados, fótons dos raios-X que são usados para a análise elementar e contínua, a luz visível (catoluminescência) e calor. Os eletrões secundários são usados para a aquisição da morfologia e topografia das amostras, enquanto os eletrões retro-difundidos surgem na ilustração de contrastes aquando da composição de amostras multifásicas (Piedade, 2014).

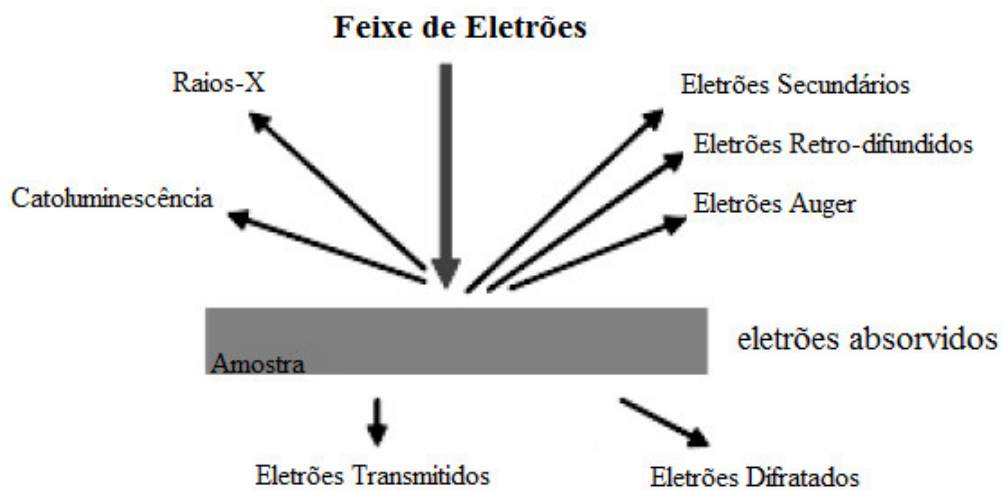


Figura 3.2 - Tipos de radiação emitida pela matéria quando submetida a um feixe de eletrões (Adaptado de Piedade, 2014)

A técnica SEM é considerada uma análise “não destrutiva” uma vez que os raios-X produzidos através da interação dos eletrões não levam a uma perda de massa. Estes raios-X resultam de colisões inelásticas dos eletrões incidentes com os eletrões das orbitais discretas dos átomos presentes na amostra. À medida que os eletrões excitados diminuem os estados

de energia são produzidos raios-X com comprimento de onda fixo para cada elemento da amostra (Piedade, 2014).

Uma boa condutividade elétrica superficial é essencial para que as amostras possam ser caracterizadas por microscopia eletrônica de varrimento; quando esta condutividade não existe é essencial recobrir essas mesmas amostras, através de um revestimento ultrafino de um material condutor como o ouro (Au) ou a grafite (C). As amostras também devem possuir estabilidade quer física, quer química nas condições de observação com o feixe e ainda suportar o vácuo usado nesta técnica (Piedade, 2014).

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permite obter pormenores à escala atômica. Esta técnica de análise baseia-se na conversão da intensidade eletrônica em intensidade luminosa num alvo, sendo essa intensidade luminosa, mais tarde, registada ou gravada (Piedade, 2014).

Um microscópio eletrônico de transmissão compreende um feixe de eletrões e um conjunto de lentes eletromagnéticas que controlam o feixe de eletrões. Ambos se encontram numa coluna de vácuo à pressão de aproximadamente 10^{-5} mmHg (Piedade, 2014).

Neste tipo de microscópio, os eletrões libertam-se pelo aquecimento de um filamento metálico que se encontra em vácuo, a este é aplicada uma diferença de voltagem, para que os eletrões sejam acelerados. Ao passarem por um pequeno orifício é formado um feixe de eletrões que percorre o tubo do microscópio e no interior do tubo, os eletrões atravessam bobines elétricas a que se dá o nome de lentes eletromagnéticas que os desviam. Este microscópio é semelhante ao microscópio ótico, sendo no entanto, o trajeto dos eletrões feito de cima para baixo (Piedade, 2014).

O feixe de eletrões atravessa a amostra em análise resultando uma imagem da maior ou menor absorção dos eletrões ao incidirem na superfície da amostra. Da incidência do feixe de eletrões resulta a libertação de uma vasta gama de sinais, tal como é apresentado na figura (3.3) (Piedade, 2014).

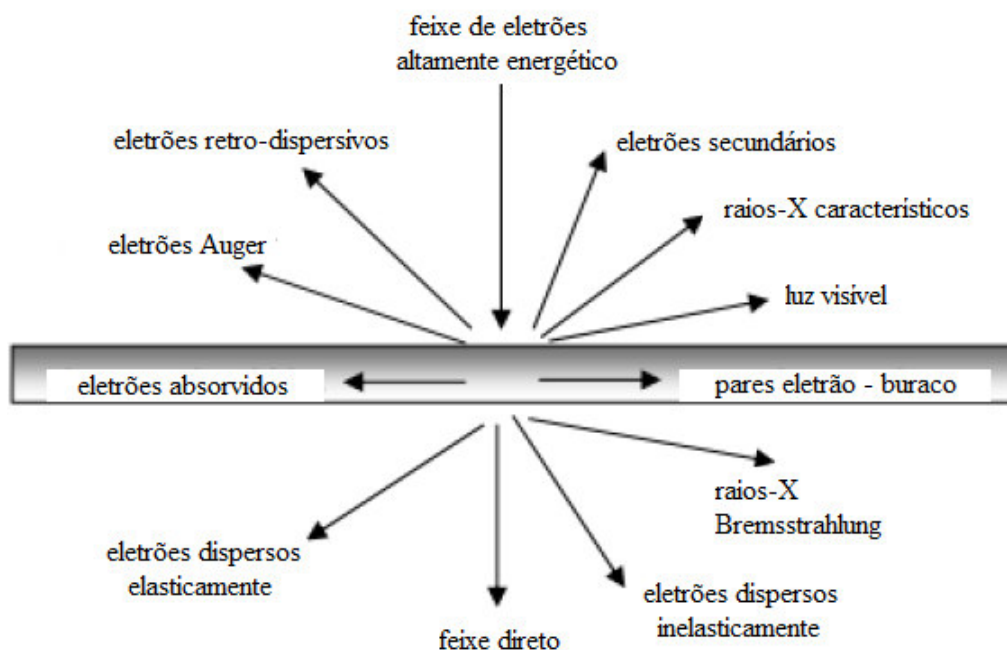


Figura 3.3 - Gama de sinais emitidos durante a interação de um feixe altamente energético de elétrons com um material (Adaptado de Piedade, 2014)

A microscopia eletrónica de transmissão fornece-nos uma imagem que resulta da interação dos elétrons com o material analisado. Quanto ao contraste, as imagens fornecidas por este método de análise têm diferentes origens, tais como a diferença de densidade, de espessura, a diferença de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão. As imagens obtidas são vistas através de um ecrã fluorescente e/ou memorizadas através de uma câmara (Piedade, 2014).

O microscópio eletrónico de transmissão possui na sua constituição duas partes, a parte eletrónica e a parte de vácuo. A parte eletrónica é constituída por um feixe de elétrons, à qual corresponde o tipo de radiação utilizada; um filamento de tungsténio que se encontra ligado a alta voltagem, entre 40 kV e 120 kV, é levado à incandescência através de aquecimento e que permite a condução de elétrons; lentes eletrostáticas que proporcionam a formação de um feixe de elétrons, a que vulgarmente se dá o nome de canhão de elétrons e lentes eletromagnéticas, um conjunto de cilindros ocos e metálicos por onde passa corrente elétrica que cria um campo magnético que permite a deflexão do feixe eletrónico. Através da alteração da corrente elétrica que passa nas lentes consegue-se a focagem do feixe. A parte do vácuo é constituída por bombas rotativas e bombas de difusão, pontos na coluna onde o ar é aspirado, aparelhos de medida, reservatórios e válvulas (Piedade, 2014).

3.2.3 Preparação de filmes dos compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$

Numa segunda fase usaram-se os compostos sintetizados durante a primeira etapa do trabalho laboratorial, na preparação de filmes, para serem testados como fotocatalisadores.

Para preparação dos filmes procedeu-se inicialmente à pesagem de 0,5000 g do composto em causa, ao qual foram adicionados cerca de 2 mL de trítion X100, procedendo-se em seguida à mistura destes componentes de forma a criar uma pasta homogénea. De seguida passou-se ao corte da placa de espuma de níquel com 2,5 cm × 4 cm de dimensão, a qual posteriormente foi coberta num dos lados com o preparado anterior e levou-se ao forno a 400°C durante uma hora. Após este tempo cobriu-se com a mistura o outro lado da placa sendo novamente colocada no forno a 400°C por mais uma hora.

Os filmes foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrónica de varrimento, técnica já usada anteriormente na caracterização das amostras na forma de pós.

3.2.4 Ensaios de degradação do corante acid orange 7

O composto acid orange 7 (AO7) foi utilizado como poluente modelo para avaliação da capacidade dos filmes de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, quando usados como fotocatalisadores. A concentração de AO7 usada nos ensaios de fotólise e fotocatalise foi de 25 mg L⁻¹. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e sob agitação de 100 rpm.

Fez-se um estudo prévio para verificar a possibilidade de adsorção do corante pelo filme fotocatalisador. Assim, manteve-se o filme mergulhado na solução em agitação durante horas sem aplicação de radiação e na ausência de qualquer tipo de luz. Todos os ensaios foram realizados numa caixa escura que evitava a entrada de radiação natural. Analisando por espectrofotometria de visível as amostras ao longo do tempo verificou-se que, a adsorção era quase insignificante na maioria das situações e que estabilizava ao fim de 1 hora, pelo que em todos os ensaios com os filmes, se procedeu a 1 hora de agitação da solução com o filme mergulhado e na ausência de qualquer radiação, antes de iniciar a irradiação da solução com radiação ultravioleta e começar a contagem do tempo do ensaio de degradação do poluente.

Para a degradação por fotólise direta 200 mL de solução de corante foi mantida sob irradiação e agitação constante durante 6 horas. Como fonte de radiação utilizou-se uma lâmpada de UV emitindo a 278 nm e com potência de 7 W. Uma amostra de 5 mL da solução de corante foi retirada antes da realização do ensaio e em seguida foram sendo retiradas novas amostras de 5 mL com intervalos de uma hora, as quais foram posteriormente analisadas num espectrofotómetro de UV-visível.

Como o substrato dos filmes era constituído por uma placa de espuma de níquel, realizou-se também um ensaio semelhante ao da fotólise mas com a placa mergulhada, verificando-se resultados praticamente coincidentes, e concluindo-se que a placa de espuma de níquel não possuía propriedades fotocatalíticas nem de adsorção significativa. Assim, todos os ensaios com filmes de óxidos e radiação foram comparados com a fotólise.

No sistema de degradação fotocatalítica do corante acid orange 7 foram aplicadas as mesmas condições experimentais usadas no ensaio de fotólise direta sendo que neste caso se

mantiveram os filmes de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ em contacto direto com a solução durante o período de degradação. A área do filme submersa foi de aproximadamente $8,75 \text{ cm}^2/\text{lado}$.

A montagem experimental usada é a que se encontra representada na figura 3.4.



Figura 3.4 - Montagem experimental para a oxidação fotocatalítica

Para todos os ensaios fotocatalíticos, uma amostra de 5 mL de corante foi retirada antes do início dos ensaios (hora -1), outros 5 mL após os filmes serem colocados em solução (hora 0) e outras seis amostras em intervalos de uma hora após o início da oxidação fotocatalítica (hora 1, 2, 3, 4, 5 e 6).

3.2.5 Análise por espectrofotometria de ultravioleta-visível

As amostras recolhidas durante os ensaios de fotocatalise foram analisadas por espectrofotometria de absorção no ultravioleta e visível.

As transições eletrónicas estão habitualmente relacionadas com a absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta, com comprimentos de onda na ordem dos 100 a 400 nm, e visível, com comprimentos de ondas entre os 400 e os 800 nm, por parte de átomos, moléculas ou iões.

Sempre que um eletrão passa dum estado eletrónico de baixa energia para outro mais energético ocorrem essas transições eletrónicas, por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente (Martinho, 1994).

Quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente, a quantidade de luz absorvida depende da concentração, do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e do percurso ótico da radiação.

O estudo da variação da luz absorvida com a concentração possibilita a determinação quantitativa de uma grande parte de substâncias químicas e biológicas, o estudo cinético de reações lentas em solução e a determinação de curvas de titulação. A representação gráfica do coeficiente de absorção molar em função do comprimento de onda, sob a forma de base de dados, é utilizada na identificação e na verificação do grau de pureza dos compostos e ainda no cálculo da diferença de energia entre diferentes estados eletrônicos e do momento dipolar da transição (Martinho, 1994).

Lei de Beer

Devido a sucessivos processos de absorção, reflexões nas paredes da célula e fenômenos de dispersão, a intensidade de um feixe de radiação eletromagnética é minorada ao atravessar um meio que engloba uma espécie absorvente (Martinho, 1994).

Tendo em conta somente a absorção, a intensidade do feixe transmitido, I , relaciona-se com a do feixe incidente, I_0 , pela lei de Beer:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon(\lambda)cb}$$

onde c é a concentração da espécie absorvente, ε o coeficiente de absorção molar, λ o comprimento de onda e b o percurso ótico da radiação no meio (Martinho, 1994).

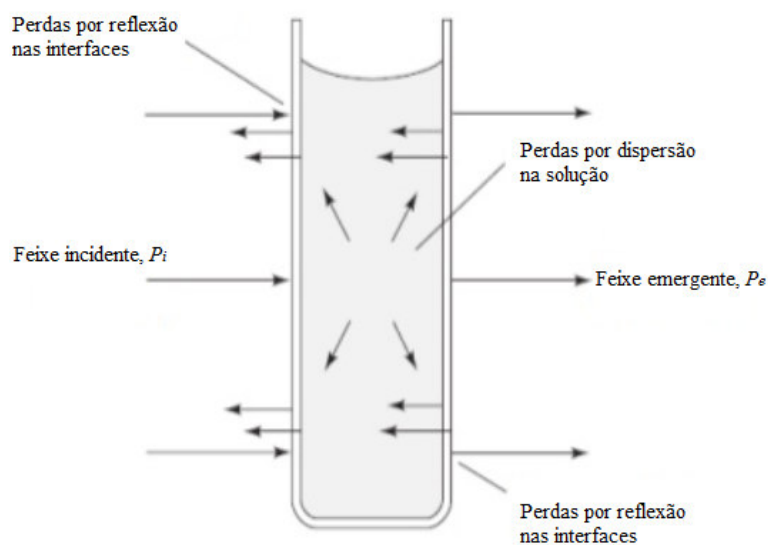


Figura 3.5 - Representação dos processos que sucedem quando um feixe de radiação incide numa célula com solução absorvente (Adaptado de Martinho, 1994)

A razão das intensidades $T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon(\lambda)cb}$ que se designa por transmitância mede-se experimentalmente. Para um meio absorvente na totalidade a transmitância é nula e num meio transparente é unitária ($I=I_0$). A transmitância é normalmente substituída pela absorvância:

$$A = -\log_{10} T = \varepsilon(\lambda)cb$$

que varia de forma linear com a concentração (para um determinado intervalo de concentrações), percurso ótico e coeficiente de absorção molar, (Martinho, 1994).

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Caracterização estrutural e morfológica das amostras na forma de pós

As amostras dos pós da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $x=0,1$; $x=0,5$; $x=1,0$) obtidas pelo método cerâmico foram caracterizadas através de difração de raios-X com o objetivo de verificar o grau de cristalinidade desses sistemas, verificar ou não a obtenção de uma fase cristalina única e determinar os parâmetros da unidade de célula da fase ou fases obtidas.

Esta técnica permite a identificação do tipo de célula unitária e a determinação das dimensões dos parâmetros da célula unitária.

As figuras 4.1 a 4.4 mostram os resultados da difração de raios-X utilizando radiação CuK_α , com comprimento de onda (λ) igual a 1,504 nm e operando a 40 mA e 30 kV. As condições de gravação foram 2θ , entre 10 e 90°, a uma taxa de varrimento de 1,2°/min.

Por análise das figuras 4.1-4.4 podemos verificar a presença de picos estreitos e altos, bem definidos, que traduzem a alta cristalinidade das amostras. Por comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com os dos ficheiros da base de dados JCDPS-ICDD, verificou-se que nas várias sínteses se obteve uma fase única como produto final da reação, dado que todos os picos encontrados podiam ser atribuídos à mesma fase. A atribuição dos índices de Miller foi realizada, estando identificado cada pico com o respetivo plano cristalográfico que lhe deu origem.

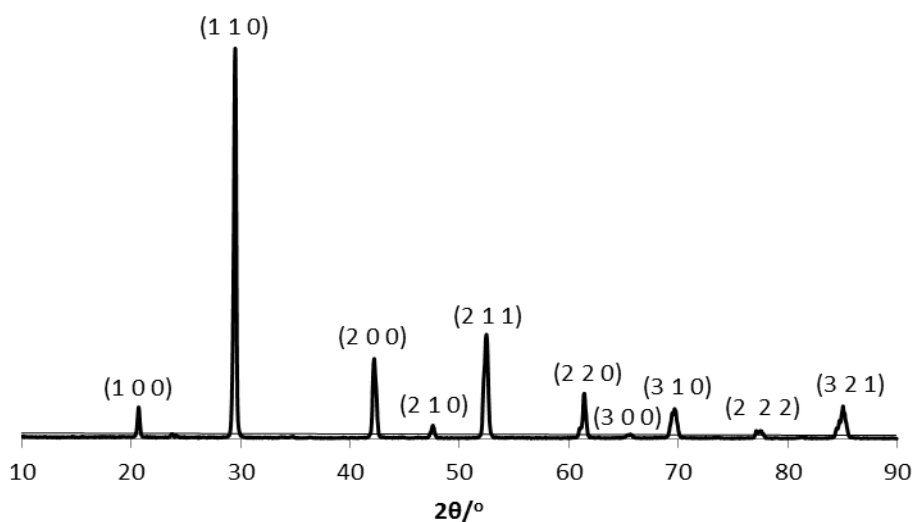


Figura 4.1 - Difratograma dos pós de BaPbO_3

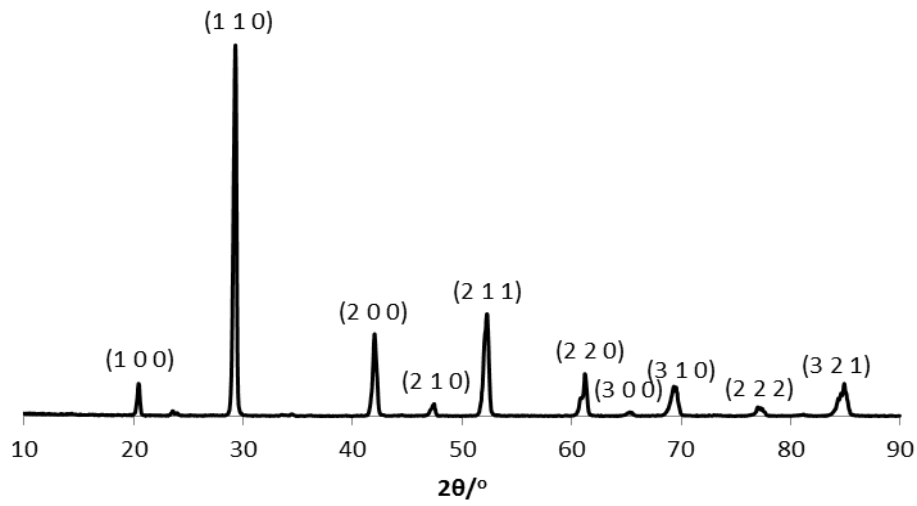


Figura 4.2 - Difratoograma dos pós de BaPb_{0.9}Bi_{0.1}O₃

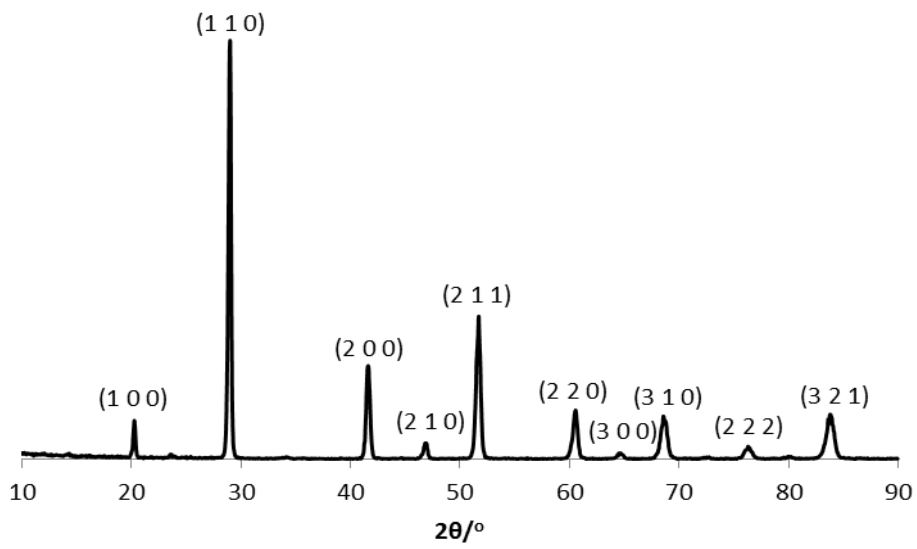


Figura 4.3 - Difratoograma dos pós de BaPb_{0.5}Bi_{0.5}O₃

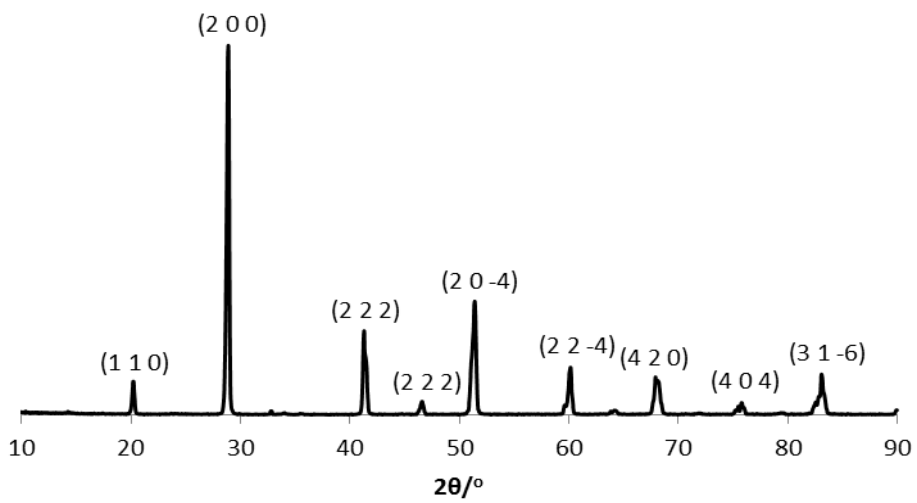


Figura 4.4 - Difratoograma dos pós de BaBiO₃

A indexação dos difratogramas foi realizada recorrendo ao programa Unitcell (Holland e Redfern, 1995). Os valores de parâmetros da unidade de rede foram introduzidos tendo como base no caso do BaBiO₃ a File PDF#35-1020 referente a um sistema monoclinico e nos restantes compostos a File PDF#12-0664 referente ao sistema cúbico. Na tabela 4.1 encontram-se os parâmetros de unidade de célula experimentais, referentes às amostras sintetizadas, assim como outros encontrados na literatura.

Em anexo, encontram-se os difratogramas dos reagentes que poderiam ser úteis na identificação de algum pico extra, caso a reacção não fosse completa (Anexo I). Os ficheiros existentes na base de dados JCPDS-ICDD, para esses reagentes, assim como de alguns dos compostos sintetizados encontram-se igualmente em anexo (Anexo II).

Pela comparação entre os valores experimentais dos parâmetros de rede obtidos pelo programa “Unit cell” com os fornecidos pelas fichas cristalográficas JCPDS-ICDD e da própria literatura, observa-se um elevado grau de concordância entre esses valores, confirmando assim a eficiência da síntese dos pós desses compostos por meio do método cerâmico.

Tabela 4.1 - Parâmetros de rede experimentais e publicados para os compostos da série BaPb_{1-x}Bi_xO₃

Composto	Parâmetro	Valores de parâmetros da unidade de rede / Å		
		Experimentais	Publicados / Referência	
BaPbO ₃	<i>a</i>	4,27141	4,270 4,265 4,267	Hope e Blinne (1958) Wagner e Binder (1958,1959); PDF#12-0664 Nitta et al. (1965)
BaPb _{0,9} Bi _{0,1} O ₃	<i>a</i>	4,28165	—	
BaPb _{0,75} Bi _{0,25} O ₃	<i>a</i>	—	4,309	PDF#49-0265
BaPb _{0,5} Bi _{0,5} O ₃	<i>a</i>	4,32333	—	
BaBiO ₃	<i>a</i>	6,169880	6,181	Cox et al. (1976)/ PDF#35-1020
	<i>b</i>	6,178440	6,136	
	<i>c</i>	8,660490	8,670	
	<i>β</i>	90,15689	90,173	

A partir dos dados obtidos para o parâmetro de malha das amostras sintetizadas de BaPb_{1-x}Bi_xO₃, e para valores de x até 0,5 indexados em malha cúbica, foi possível traçar o gráfico da figura 4.5 que apresenta comportamento linear, verificando-se um aumento do parâmetro da unidade de malha, que pode ser explicado pelo fato de estarmos a substituir

um ião Pb^{4+} (com raio iônico para coordenação 6 de 0,775 Å) por iões Bi^{3+} e/ou Bi^{5+} , cujos raios são 1,03 Å e 0,76 Å, respectivamente também para coordenação 6 (Shannon e Prewitt, 1969). Sabendo que o bismuto se encontrará na rede, numa mistura dos dois estados de oxidação, o maior raio do ião Bi^{3+} poderá explicar o aumento da unidade de malha. Estes resultados estão concordantes com os obtidos por Luz *et al.* (2010) para estes valores de x.

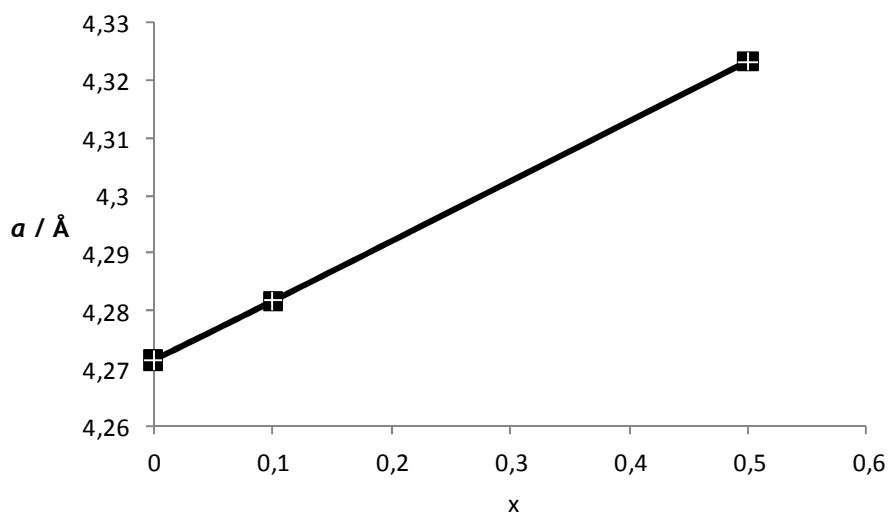


Figura 4.5 - Parâmetros de rede (calculados a partir dos difratogramas) em função do grau de substituição x para $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$

A microscopia eletrônica de varrimento é uma técnica muito útil no estudo da morfologia das partículas presentes numa determinada amostra. Assim, esta técnica foi utilizada com o intuito de verificar o grau de aglomeração, forma e tamanho das partículas para os pós da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$.

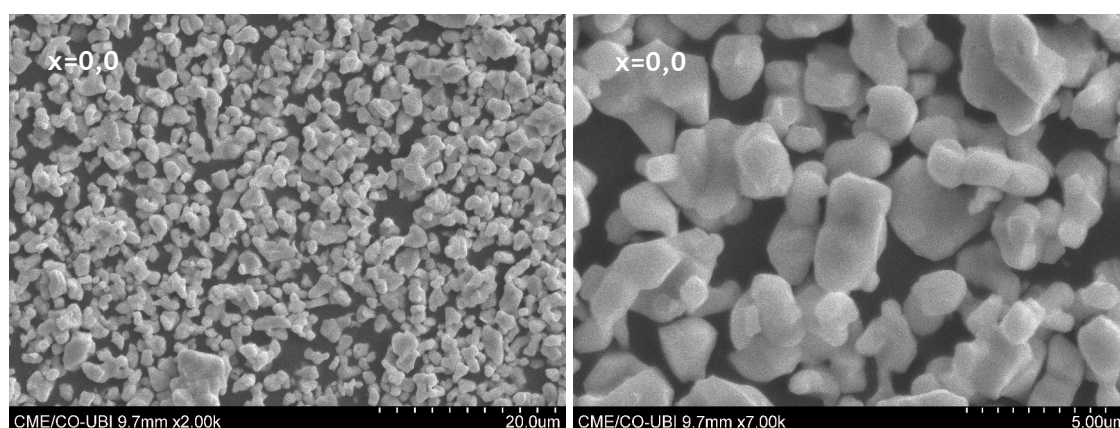
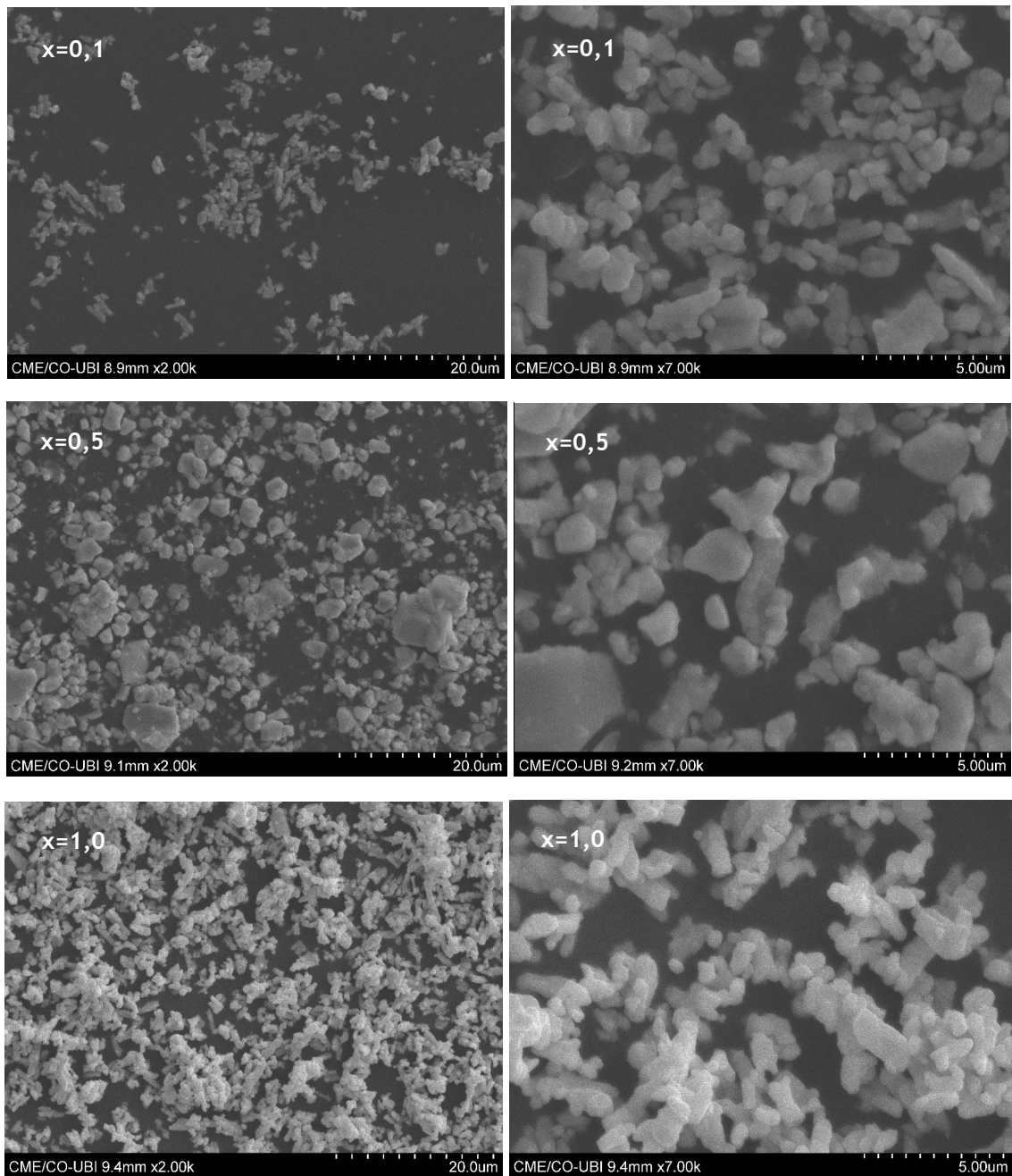


Figura 4.6 - Micrografias por microscopia eletrônica de varrimento dos compostos da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$, com ampliações 2000 e 7000X



(Cont.) Figura 4.6 - Micrografias por microscopia eletrônica de varrimento dos compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, com ampliações 2000 e 7000X

A figura 4.6 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) para os diferentes compostos, revelando partículas de forma geométrica e tamanho bastante irregulares que em determinadas zonas apresentam um elevado estado de aglomeração. Todas elas apresentam como unidade estrutural mais pequena, partículas com uma dimensão da ordem de grandeza de $1 \mu\text{m}$.

A microscopia eletrônica de transmissão é importante para a caracterização microestrutural, pois possui grande poder de resolução, da ordem de 0,2 nm, permitindo a observação e a análise de detalhes da estrutura cristalina, tais como: discordâncias, faltas de empilhamento e pequenas partículas de outra fase.

Esta técnica foi usada com o intuito de avaliar as diferenças na morfologia, no tamanho e na cristalinidade das partículas das amostras dos pós de $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ sintetizados.

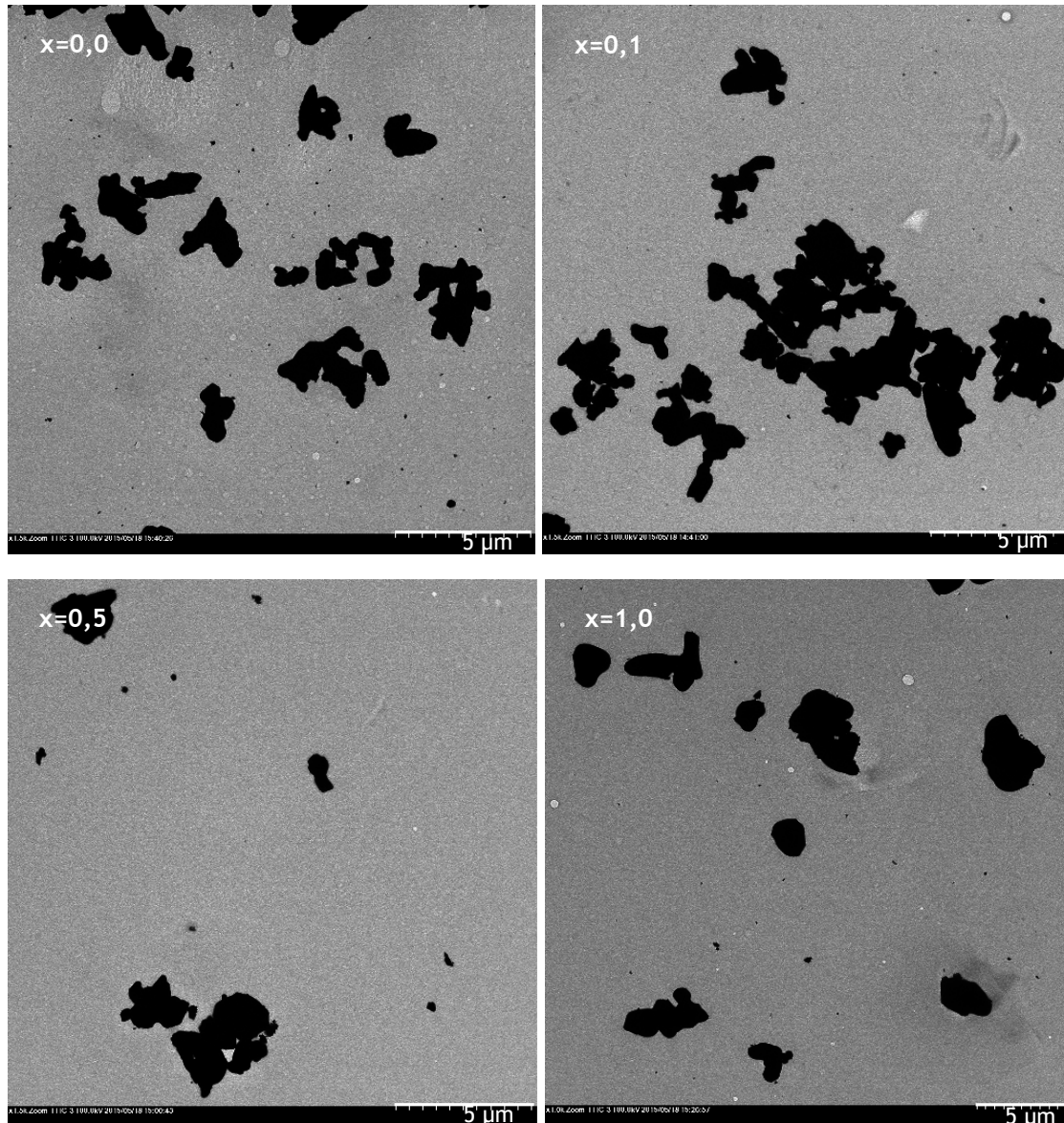


Figura 4.7 - Micrografias por microscopia eletrônica de transmissão dos compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$

A figura 4.7 ilustra as imagens das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para as amostras BaPbO_3 , $\text{BaPb}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_3$, $\text{BaPb}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_3$ e BaBiO_3 . Nas micrografias os grãos mostram-se pouco definidos sendo possível observar alguns aglomerados de partículas.

A observação das imagens também revela que os sistemas se apresentam bastante heterogêneos no que diz respeito ao tamanho e forma das partículas, podendo observar-se partículas com aproximadamente 1 μm de dimensão, uma dimensão próxima da observada aquando da análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento.

4.2 Caracterização morfológica dos filmes

Os filmes da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, tal como os pós, foram submetidos a análise morfológica usando a técnica microscopia eletrônica de varrimento. A figura 4.8 mostra as imagens obtidas.

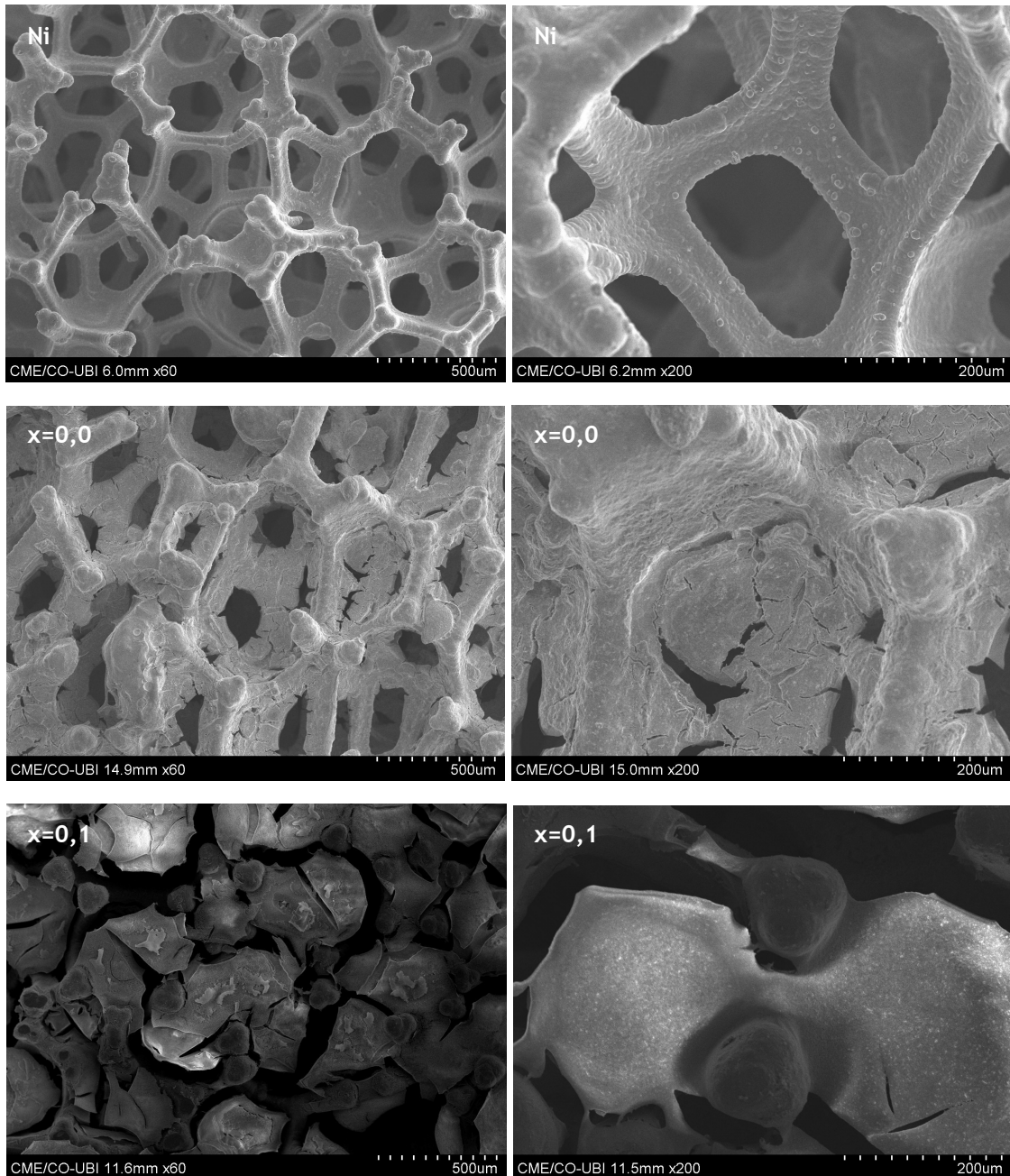
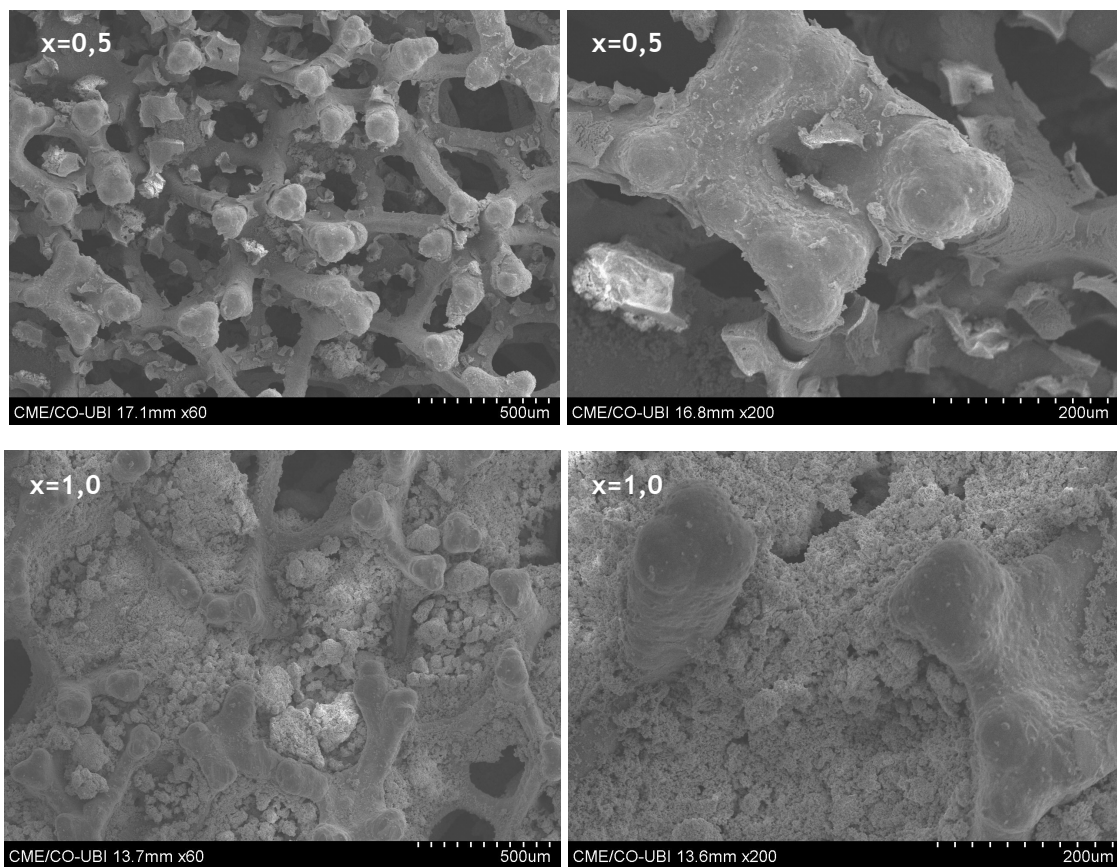


Figura 4.8 - Micrografias por microscopia eletrônica de varrimento da placa porosa de níquel e dos filmes dos compostos da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ com ampliações 60 e 200X



(Cont.) Figura 4.8 - Micrografias por microscopia eletrônica de varrimento da placa porosa de níquel e dos filmes dos compostos da série BaPb_{1-x}Bi_xO₃ com ampliações 60 e 200X

A observação das micrografias obtidas revela partículas de forma geométrica e tamanho bastante irregulares, que em determinadas zonas apresentam um elevado grau de aglomeração.

4.3 Ensaios de fotólise e fotocatalise do acid orange 7

Como referido anteriormente pretendeu-se com este trabalho preparar filmes fotocatalíticos e estudar a sua fotoatividade em ensaios de fotodegradação do corante acid orange 7.

Na primeira parte foi feito o estudo da fotólise, que consistiu em analisar o efeito da radiação ultravioleta sobre a solução de corante sem a presença dos fotocatalisadores.

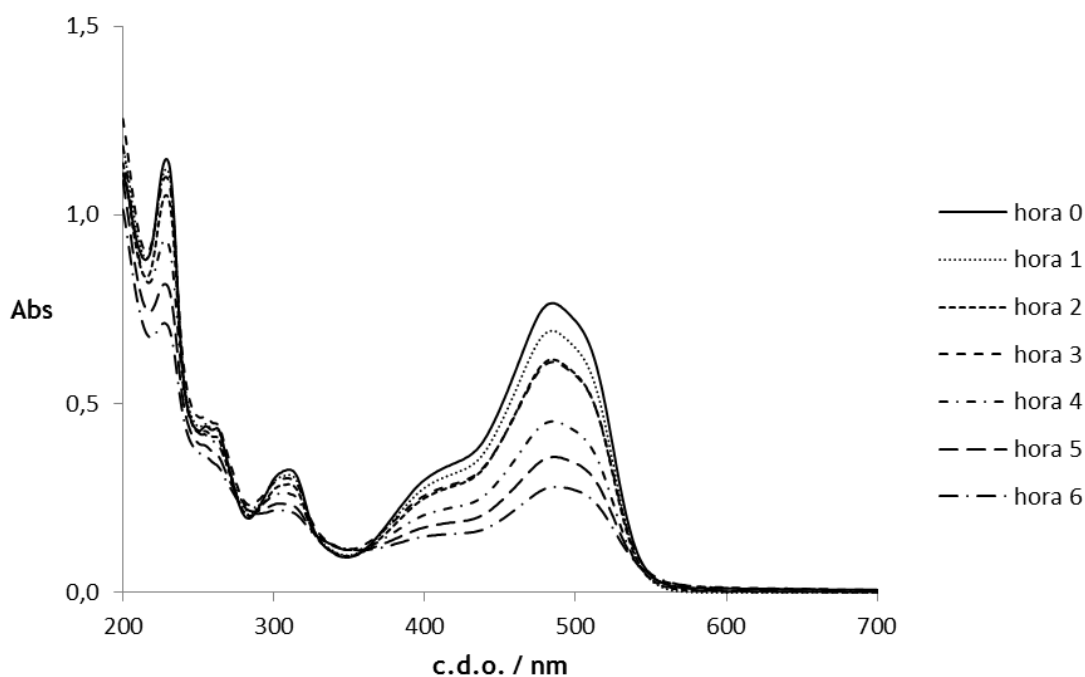


Figura 4.9 - Espectros da fotólise de uma solução de AO7 (25 mg L⁻¹)

A figura 4.9 mostra a evolução dos espectros num ensaio da fotólise da solução corante acid orange 7. De acordo com os resultados obtidos verificou-se que a radiação ultravioleta é insuficiente para que se verifique a degradação total do corante durante o tempo do ensaio.

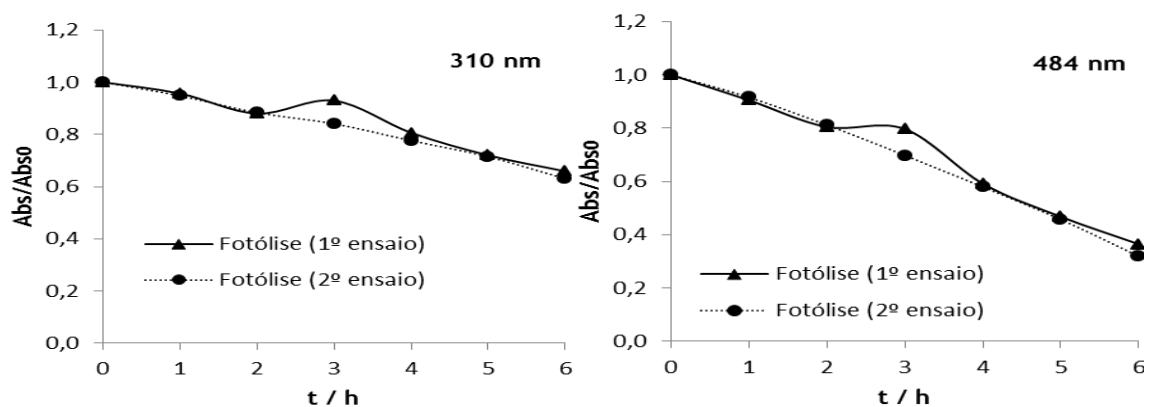


Figura 4.10 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, ao longo dos ensaios de fotólise, de uma solução de AO7 (25 mg L⁻¹)

Na figura 4.10 apresentam-se os valores de absorvâncias relativas, a 310 nm e 484 nm, para os ensaios de fotólise. Podemos verificar que o decaimento da absorvância é maior no c.d.o. de 484 nm do que no de 310 nm, o que mostra a maior facilidade na quebra da ligação azo, e na respetiva remoção de cor da solução, do que na abertura dos anéis aromáticos, visto a remoção de absorvância ser bastante menor a 310 nm.

Na figura 4.11 apresenta-se, a título de exemplo, os espectros de UV-visível de um dos três ensaios de fotodegradação da solução de corante usando o filme BaPbO₃.

Os espectros de UV-visível dos ensaios de degradação usando os restantes filmes estão representados nas figuras 4.12-4.14.

Todos os ensaios de fotodegradação tiveram a duração de 6 horas e as amostras recolhidas ao longo do tempo foram analisadas por espectroscopia de UV-visível. A hora 0 representa o instante em que a lâmpada foi ligada. Pela análise dos resultados obtidos verifica-se que as remoções de absorvância entre a hora -1 e a hora 0, devidas a processos de adsorção à superfície do catalisador têm valores baixos. O ensaio em que se verificou maior adsorção foi num dos ensaios com BaPbO₃ em que o valor da percentagem de remoção de absorvância a 484 nm atingiu os 6%, verificando-se valores bastante mais baixos para os restantes de 2% ou até inferior a 1%.

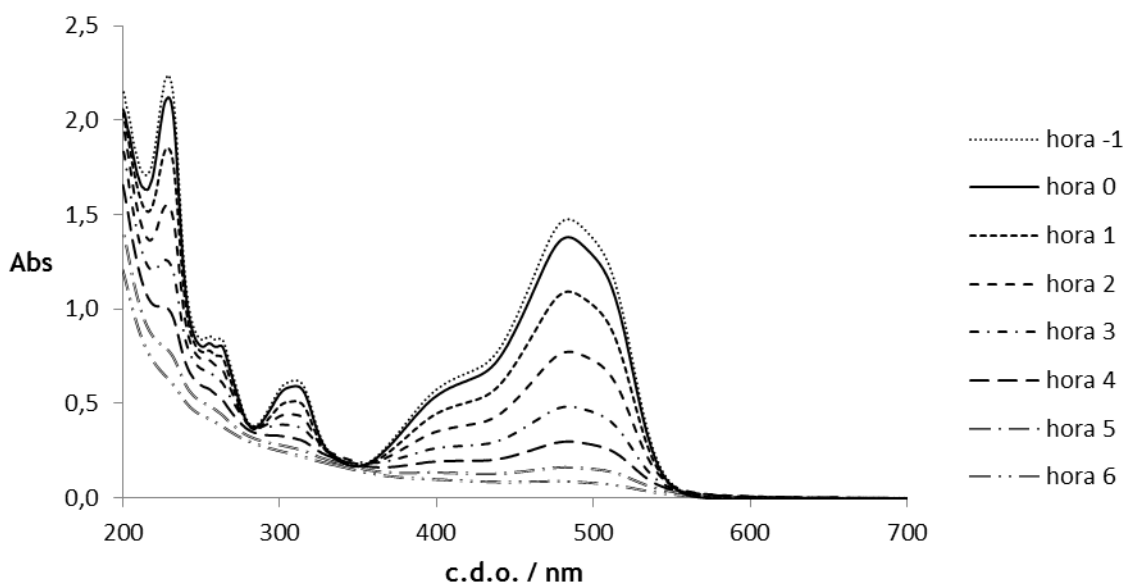


Figura 4.11 - Espectros referentes à fotocatalise de uma solução de acid orange 7 (25 mg L⁻¹) com o filme BaPbO₃

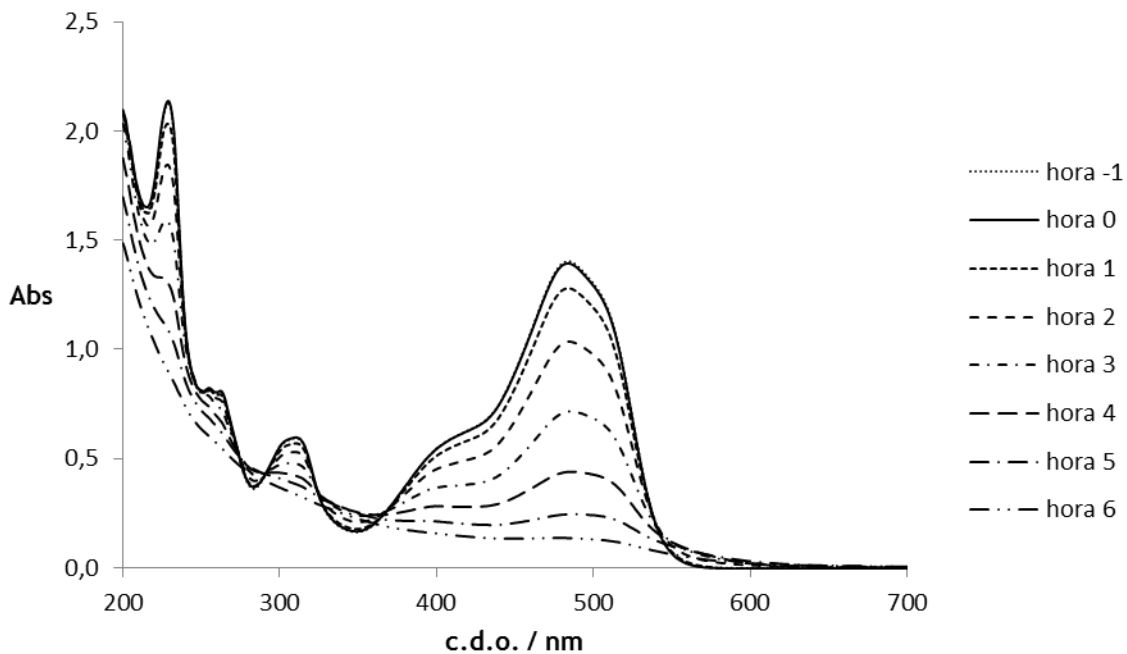


Figura 4.12 - Espectros referentes à fotocatalise de uma solução de acid orange 7 (25 mg L⁻¹) com o filme BaPb_{0.9}Bi_{0.1}O₃

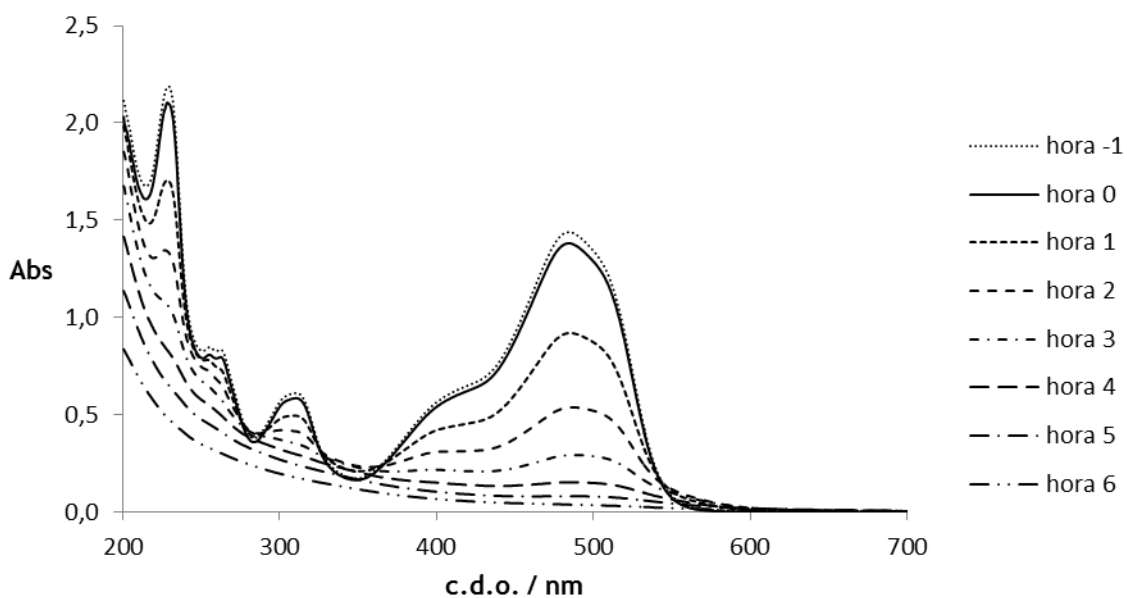


Figura 4.13 - Espectros referentes à fotocatalise de uma solução de acid orange 7 (25 mg L⁻¹) com o filme BaPb_{0.5}Bi_{0.5}O₃

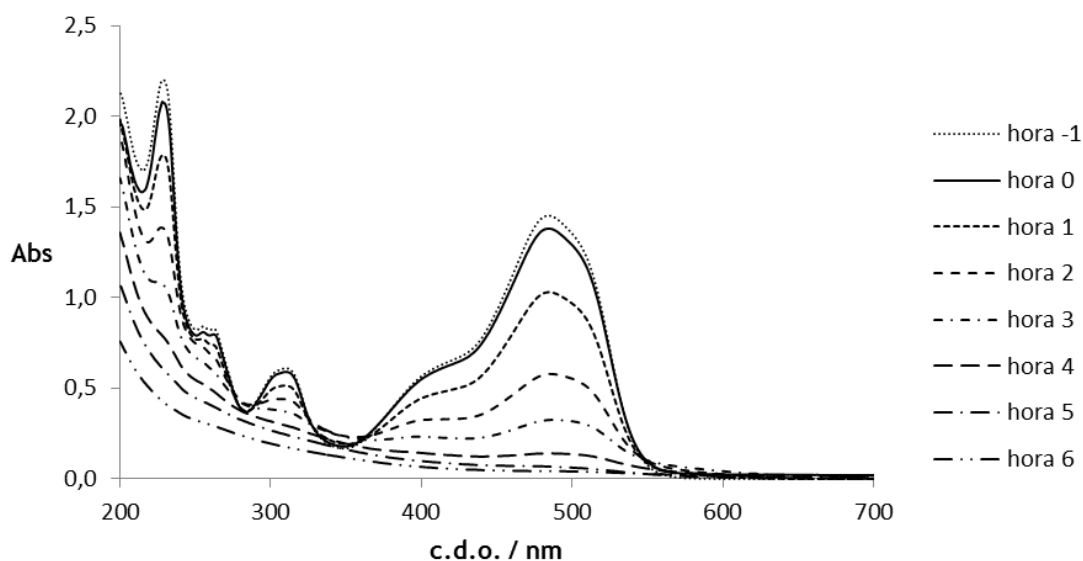


Figura 4.14 - Espectros referentes à fotocatalise de uma solução de acid orange 7 (25 mg L^{-1}) com o filme BaBiO_3

Pela análise dos espectros de UV-visível, das figuras 4.11-4.14, verifica-se uma diminuição dos valores de absorvância das bandas a 310 e 484 nm, o que indica uma degradação contínua do corante acid orange 7 em solução.

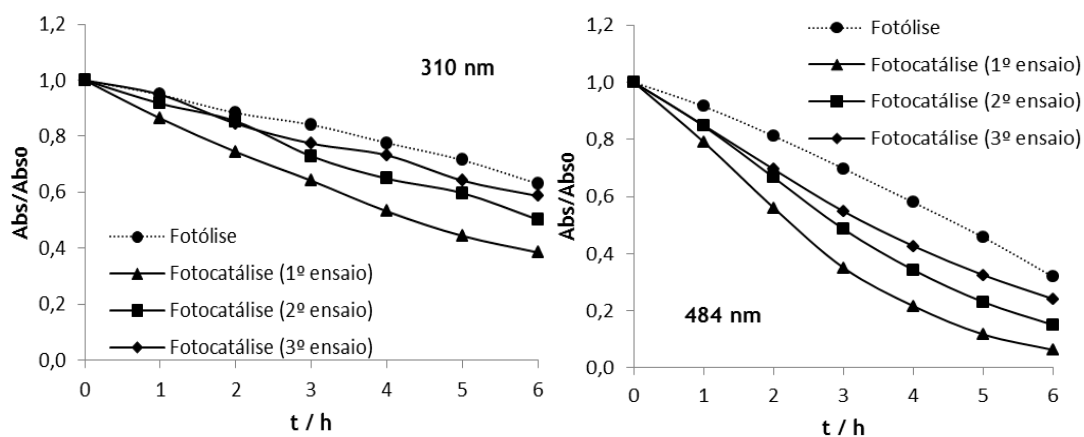


Figura 4.15 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, da solução AO7, 25 mg L^{-1} , ao longo dos ensaios de fotocatalise com o filme BaPbO_3 , para os 3 ensaios

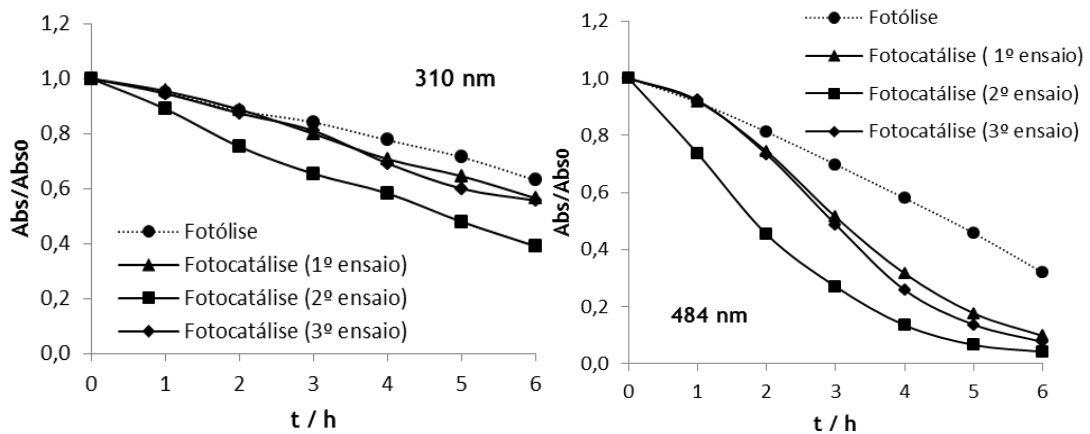


Figura 4.16 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, da solução A07, 25 mg L⁻¹, ao longo dos ensaios de fotocatalise com o filme BaPb_{0,9}Bi_{0,1}O₃, para os 3 ensaios

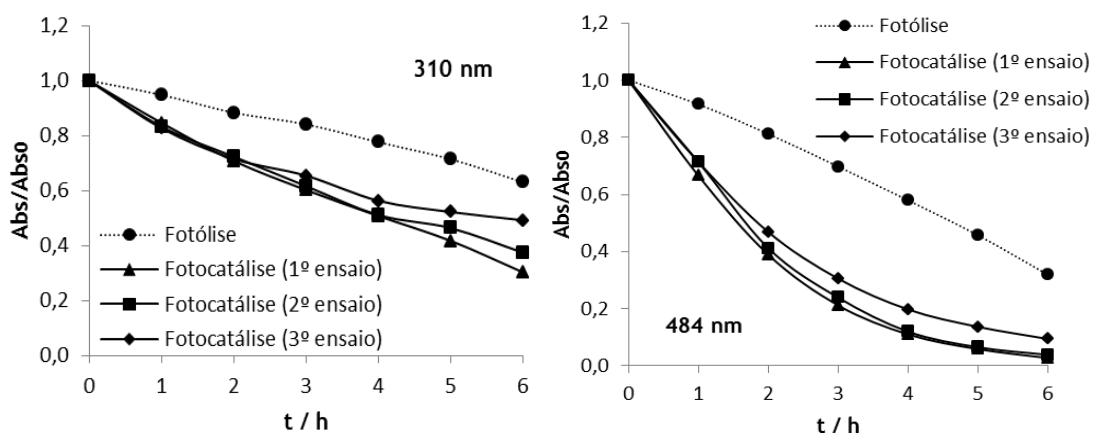


Figura 4.17 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, da solução A07, 25 mg L⁻¹, ao longo dos ensaios de fotocatalise com o filme BaPb_{0,5}Bi_{0,5}O₃, para os 3 ensaios

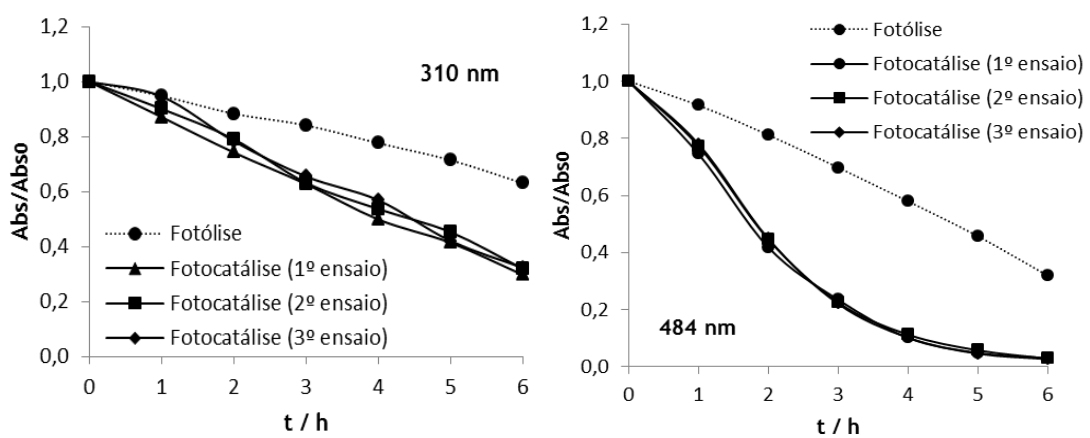


Figura 4.18 - Absorvância relativa, a 310 nm e 484 nm, da solução A07, 25 mg L⁻¹, ao longo dos ensaios de fotocatalise com o filme BaBiO₃, para os 3 ensaios

Pela observação das figuras 4.15-4.18 verifica-se que a remoção de absorvância a 484 nm é sempre maior do que a 310 nm para todos os filmes da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. A diminuição da banda de absorção a 484 nm corresponde à quebra da ligação azo (-N=N-) do corante, que ocorre mais facilmente do que a degradação por parte dos grupos aromáticos do corante, relacionada com a diminuição na absorvância na banda em 310 nm. Podemos ver que a reprodutibilidade dos resultados é maior nos filmes com maior teor em bismuto. Esta reprodutibilidade deve estar relacionada não só com uma menor perda de pós de um ensaio para o seguinte, mas também pelo facto destes filmes apresentarem maior efeito fotocatalítico, dado que os resultados, no geral, apontam para uma melhoria de resultados com o aumento de teor em bismuto nos filmes.

Dado que a área ativa do fotocatalisador estará diretamente relacionada com a área superficial real dos fotocatalisadores, muitas vezes pode verificar-se inversão de resultados na sequência dos ensaios. Este comportamento dever-se-á à queda de alguns pós entre e durante os ensaios, sendo que os últimos poderão ficar livres e em agitação na solução e aumentar a área ativa. Por outro lado a queda de pós dos filmes poderá ter 2 efeitos: aumentar a área superficial real dos filmes caso haja uma menor compactação dos poros da espuma de níquel ou diminuir a área superficial real se a espuma de níquel não estiver totalmente revestida.

Nas figuras 4.19-4.24 encontram-se representados graficamente os valores das variações da absorvância relativa, para os 2 máximos de absorvância, das 2 bandas características do corante, estudadas, nos 3 ensaios de fotodegradação do corante utilizando como fotocatalisadores cada um dos filmes preparados da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$, assim como os valores obtidos no processo de fotólise, que serviu sempre de comparação com os ensaios fotocatalíticos

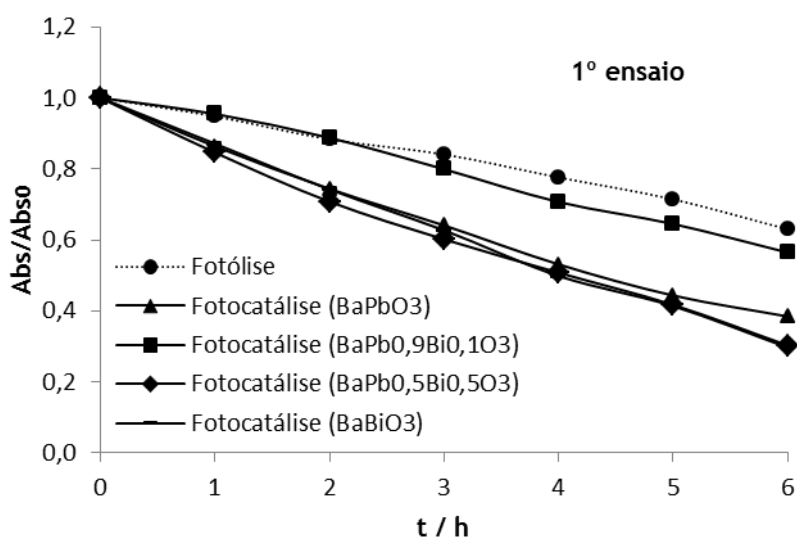


Figura 4.19 - Comparação das absorvâncias relativas, a 310 nm, obtidas nos 1^{os} ensaios de cada fotocatalisador

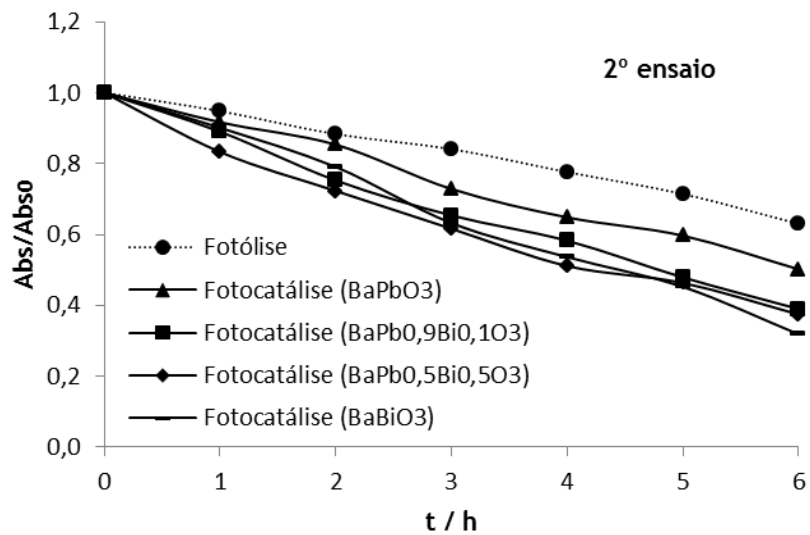


Figura 4.20 - Comparação das absorvâncias relativas, a 310 nm, obtidas nos 2^{os} ensaios de cada fotocatalisador

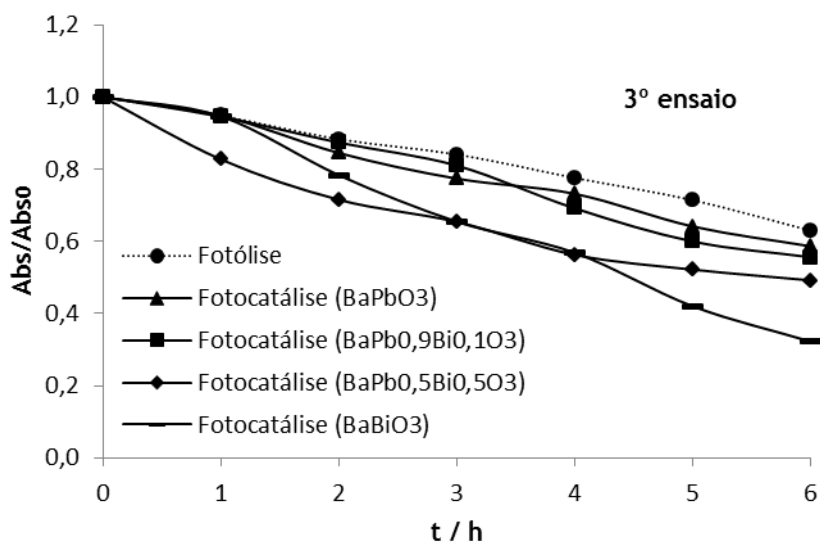


Figura 4.21 - Comparação das absorvâncias relativas, a 310 nm, obtidas nos 3^{os} ensaios de cada fotocatalisador

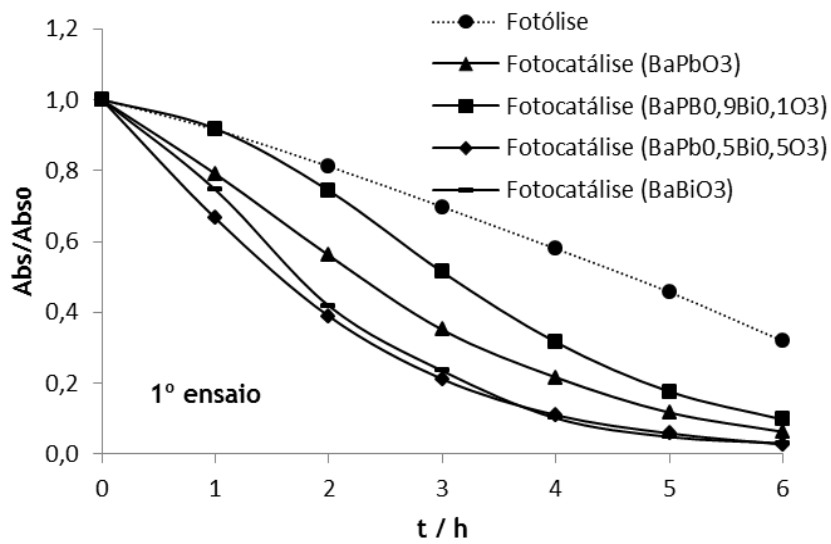


Figura 4.22 - Comparação das absorvâncias relativas, a 484 nm, obtidas nos 1^{os} ensaios de cada fotocatalisador

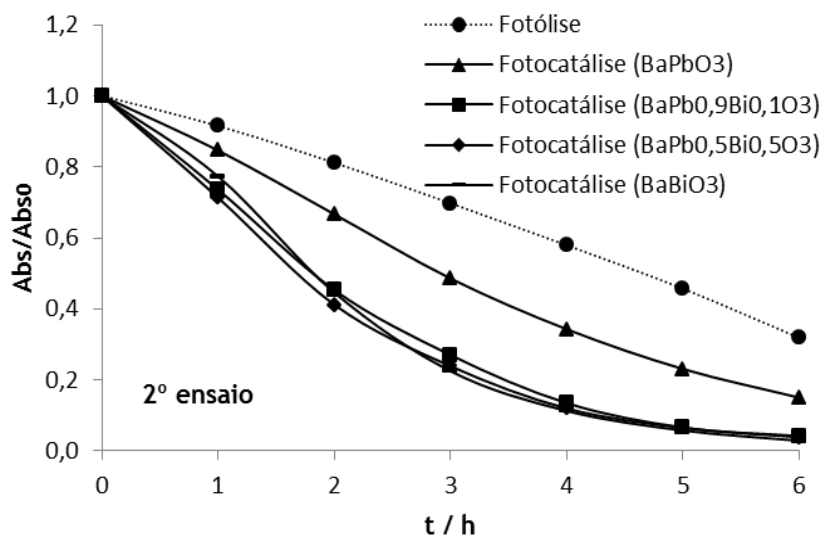


Figura 4.23 - Comparação das absorvâncias relativas, a 484 nm, obtidas nos 2^{os} ensaios de cada fotocatalisador

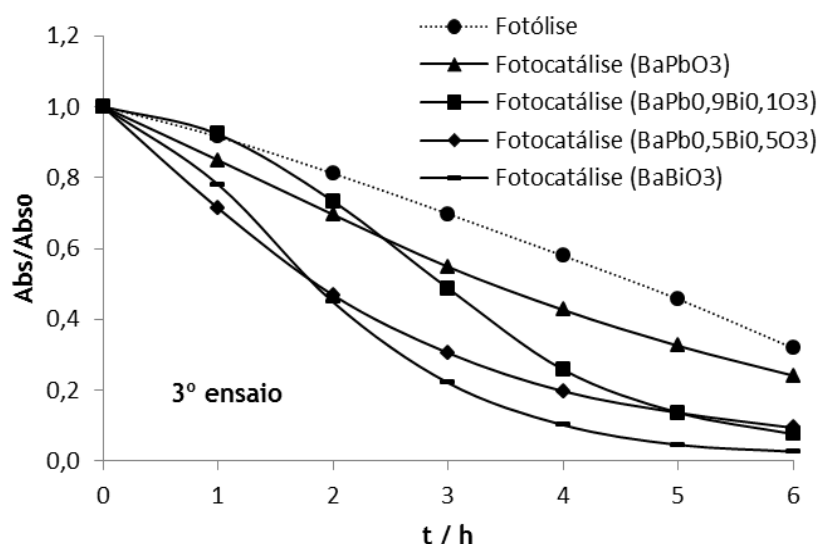


Figura 4.24 - Comparação das absorvâncias relativas, a 484 nm, obtidas nos 3^{os} ensaios de cada fotocatalisador

Pela análise das figuras 4.19-4.24 verifica-se, de uma forma geral, e mais visível no decaimento dos valores de absorvância relativa (medida a 484 nm), que os filmes contendo maior teor em Bi apresentam um decaimento de absorvância mais rápido, embora ao final dos ensaios a remoção de cor é quase total para todos os filmes com bismuto.

Na tabela 4.2 encontram-se os valores em percentagem para a remoção de absorvância determinados para cada um dos ensaios realizados. Verifica-se que os determinados para a fotocatalise são superiores aos calculados para a fotólise, sendo que o valor máximo em termos de percentagem de remoção foi o conseguido aquando da utilização do filme de BaBiO₃ com o valor de 97,3%.

Tabela 4.2 Percentagem de remoção de absorvância, a 484 nm, para a fotólise e para a fotocatalise com os filmes da série BaPb_{1-x}Bi_xO₃, no final de 6 horas de ensaio

Ensaio	Percentagem de remoção de absorvância a 484 nm ao fim das 6 horas dos ensaios / %		
	1º	2º	3º
Fotólise	63,58	68,15	—
BaPbO ₃	93,7	85,0	75,9
BaPb _{0,9} Bi _{0,1} O ₃	95,0	61,0	92,3
BaPb _{0,5} Bi _{0,5} O ₃	97,2	62,6	90,6
BaBiO ₃	97,0	97,1	97,3

Capítulo 5

Conclusão

Foram sintetizadas com sucesso as soluções sólidas da série $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ tendo-se obtido fase única em todas elas. Das análises por difração de raios-X verificou-se que o parâmetro de unidade de malha aumentava com o grau de substituição de Pb por Bi, de um modo linear até $x=0,5$.

As análises por microscopia eletrónica de varrimento e microscopia eletrónica de transmissão revelam que os cristalitos obtidos são da ordem de grandeza de $1 \mu\text{m}$, no entanto, a presença de bismuto parece diminuir o tamanho dos mesmos, o que poderá ter conduzido a um aumento da área superficial real e melhorado o efeito fotocatalítico.

O método “slurry-paint” mostrou-se eficaz na imobilização dos pós, embora o processo deva ser alvo de um maior estudo visto que, nem para todos os filmes, a massa se manteve constante de ensaio para ensaio.

Todos os filmes dos compostos sintetizados foram usados com sucesso como fotocatalisadores na degradação do AO7 tendo-se sempre obtido remoções do corante superiores às obtidas na fotólise. Dos resultados obtidos, pode concluir-se que os filmes com maior teor de Bi apresentam maior efeito fotocatalítico, podendo tal facto, dever-se à existência de novos iões no fotocatalisador, havendo a possibilidade de termos lacunas de oxigénio para a eletroneutralidade se verificar, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$, que poderão atuar como centros ativos. Por outro lado, como já foi referido anteriormente, pode dever-se também ao facto, destas soluções sólidas com bismuto, apresentarem cristalitos com menores dimensões e maior área fotoativa.

Os melhores resultados foram obtidos como o filme BaBiO_3 , onde ao final das 6 horas, se obteve uma percentagem de remoção de 97%.

Bibliografia

Barrocas, Beatriz T. M. Vidigal; “Desenvolvimento de filmes nanoestruturados de óxidos ternários para aplicações ambientais”; Dissertação de mestrado - Universidade Lisboa (2014).

Bis, Viviane; “Tratamento de efluentes industriais”; Governo do Estado de São Paulo (2010).

Cammarota, Magali C.; “Notas de aula: Tratamento de efluentes líquidos”; Universidade Federal do Rio de Janeiro (2011).

Carvalho, Teresa M. T.; “Síntese e caracterização de perovskites do sistema BiFeO_3 ”; Dissertação de mestrado - Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro (2007).

Cava, Robert J.; “Oxide Superconductors”; *Journal of the American ceramic Society* 83: 5-28 (2000).

Chang, M. C.; Wu, J. M.; Cheng, S. Y. e Chen, S. Y.; “The effect of ball-milling solvent on the decomposition properties of $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$ ”; *Materials Chemistry and Physics* 69: 226-229 (2001).

Chen, Y. L.; Cui, Y. J.; Zhang, Y.; Cheng, C. H. e Zhao, Y.; “Molten salt Synthesis of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ Powder at Low Temperatures”; *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 26: 327-332 (2013).

Ciríaco, Maria L. F.; Pacheco, M. J.; Lopes, A.; Gonçalves, I.; Nunes, M. R. e Pereira, M. I. S.; “Electrodegradation of azo dyes using the oxide $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ as anode material”; *Portugaliae Electrochimica Acta: Journal of the Portuguese Electrochemical Society* 24, 2: 273 - 282 (2006).

Cox, D. E. e Sleight, A. W.; “Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ ”; *Solid State Communications* 29: 969 (1976).

Fu, W. T. e Martens, H. C. F.; “Transport properties of bismuth-doped β -lead dioxide”; *Solid State Communications* 115: 423-426 (2000).

Hoppe, R. e Blinne, K.; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 293: 251 (1958).

Lucilha, Adriana C. e Takashima, Keiko; “Efeitos de agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante acid Orange 7 por fotólise e fotocatalise”; *Química Nova* 32, 6: 1399-1404 (2009).

Luz, M. S.; Coelho, A. D. A.; Santos, C. A. M.; Izario Filho, H. J. e Machado, A. J. S.; “Structural characterization and electrical resistance of the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ system”; *Materials Science-Poland* 28, 3: 639-645 (2010).

Martinho, J. M. G.; “Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível”; *Química* 52; 44-48 (1994).

Nitta, T.; Nagase, K.; Hayakawa, S. e Iida, Y.; “Formation and properties of barium Metaplumbate”; *Journal of the American ceramic Society* 48: 642 (1965).

Nogueira, Raquel F. P. e Jardim, Wilson F.; “A fotocatalise heterogénea e sua aplicação”; *Química Nova* 21, 1: 69-72 (1998).

Pacheco, M. J.; Regalado, F.; Santos, D.; Ciríaco, L. e Lopes, A.; “Synthesis and

Environmental Applications of BaPb_{1-x}Sb_xO₃ Solid Solutions"; *Journal of the Electrochemical Society* 161, 9: H474 - H480 (2014).

Piedade, Cátia; "Revestimento em magnésio ultra puro e liga AZ 31 biodegradáveis: funcionalização com nanopartículas de hidroxiapatite e grafeno"; Dissertação de mestrado - Instituto Politécnico de Setúbal (2014).

Pires, Maria José; "Propriedades de corantes Azo em Soluções Aquosas"; Tese de doutoramento - Universidade da Beira Interior (2013).

Shannon, R. D. e Prewitt, C. T.; *Acta Crystallographica*; B, 25, 925 (1969).

Ritter, H.; Ihringer, J.; Maichle, J. K.; Prandl, W.; Hoser, A. e Hewat, A. W.; "The crystal structure of the prototypic ceramic superconductor BaPbO₃: an X-ray and neutron diffraction study"; *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter* 75: 297-302 (1989).

Rodrigues, A.; Pereira, J.; Ciriaco, L.; Lopes, A.; Pacheco, M. J.; "Environmental Application of the BaPb_{0.9}Sb_{0.1}O₃ Perovskite: Guaiacol Electrodegradation"; *Portugaliae Electrochimica; Acta* 32, 3: 243 - 252 (2014).

Romana, Ana Raquel C.; "Eléctrodos compósitos zeólito/grafite: estudo como sensores para compostos orgânicos"; Dissertação de mestrado - Universidade Nova de Lisboa (2012).

Santos, Luz A. Palacio; "Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición"; *Revista Facultad de Ingenieria* 32: 51-61 (2004).

Santos, Sylvana Karelle; "Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes"; Dissertação de mestrado (2007).

Sleight, Arthur W.; "Bismuthates: BaBiO₃ and related superconducting phases"; *Physica C* 514: 152-165 (2015).

Sun, Chia-Liang; Wang, Hong-Wen; Chang, Ming-Chu; Lin, Meng-Suan; Chen, San-Yuan; "Characterization of BaPbO₃ and Ba(Pb_{1-x}Bi_x)O₃ thin films"; *Materials Chemistry and Physics* 78: 507-511 (2002).

Suri, Rominder P. S.; Liu, Junbiao; Hand, David W.; Crittenden, John C.; Perram, David L.; Mullins, Michael E.; "Heterogenous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water"; *Water Environment Research* 65, 5: 665-673 (1993).

T. J. B. Holland and S. A. T Redfern, Unitcell, computer program developed at the University of Cambridge (1995).

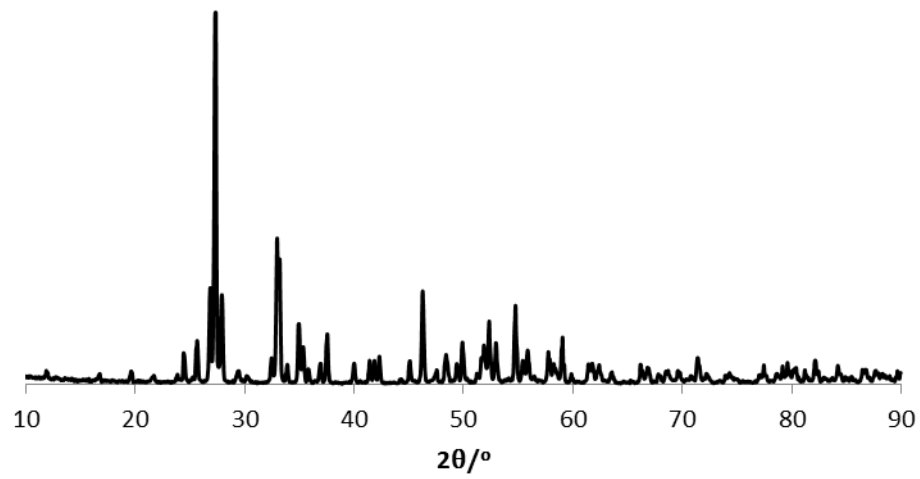
Wagner, G. e Binder, H.; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 297: 328 (1958).

Wagner, G. e Binder, H.; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 298: 12 (1959).

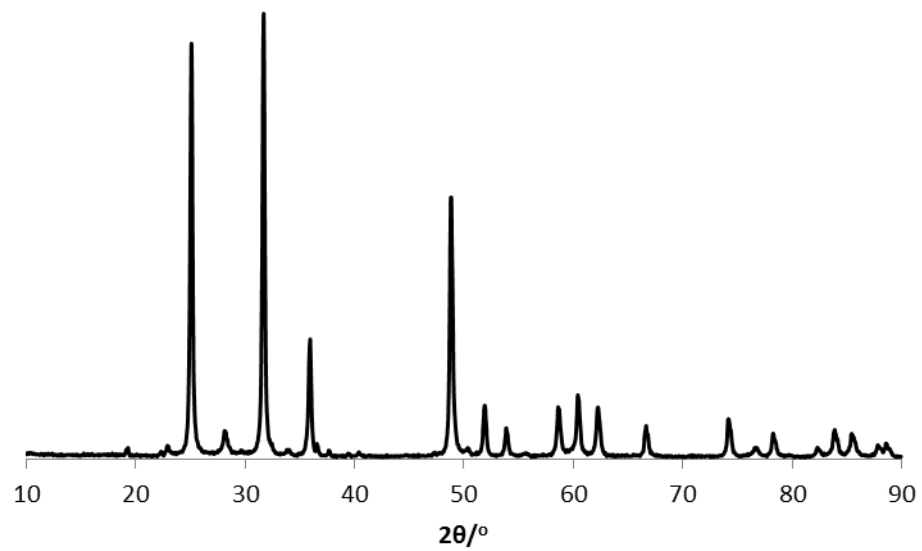
Apêndice

Difratogramas dos reagentes

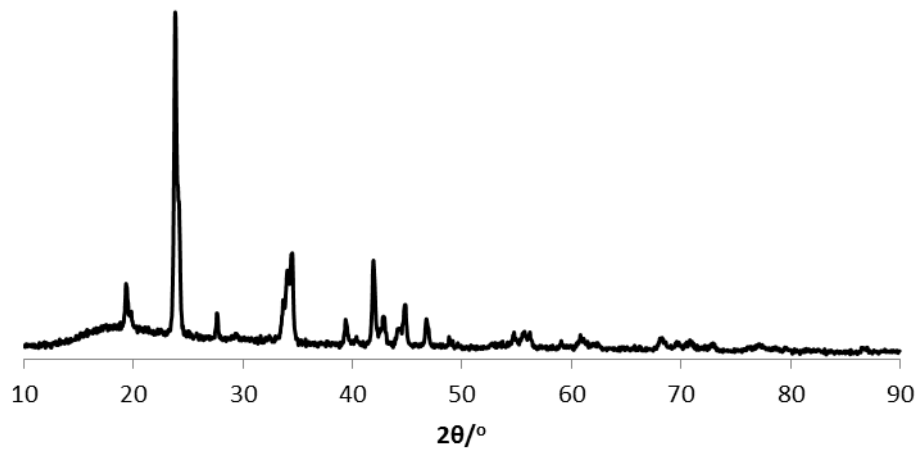
Bi_2O_3 :



PbO_2 :



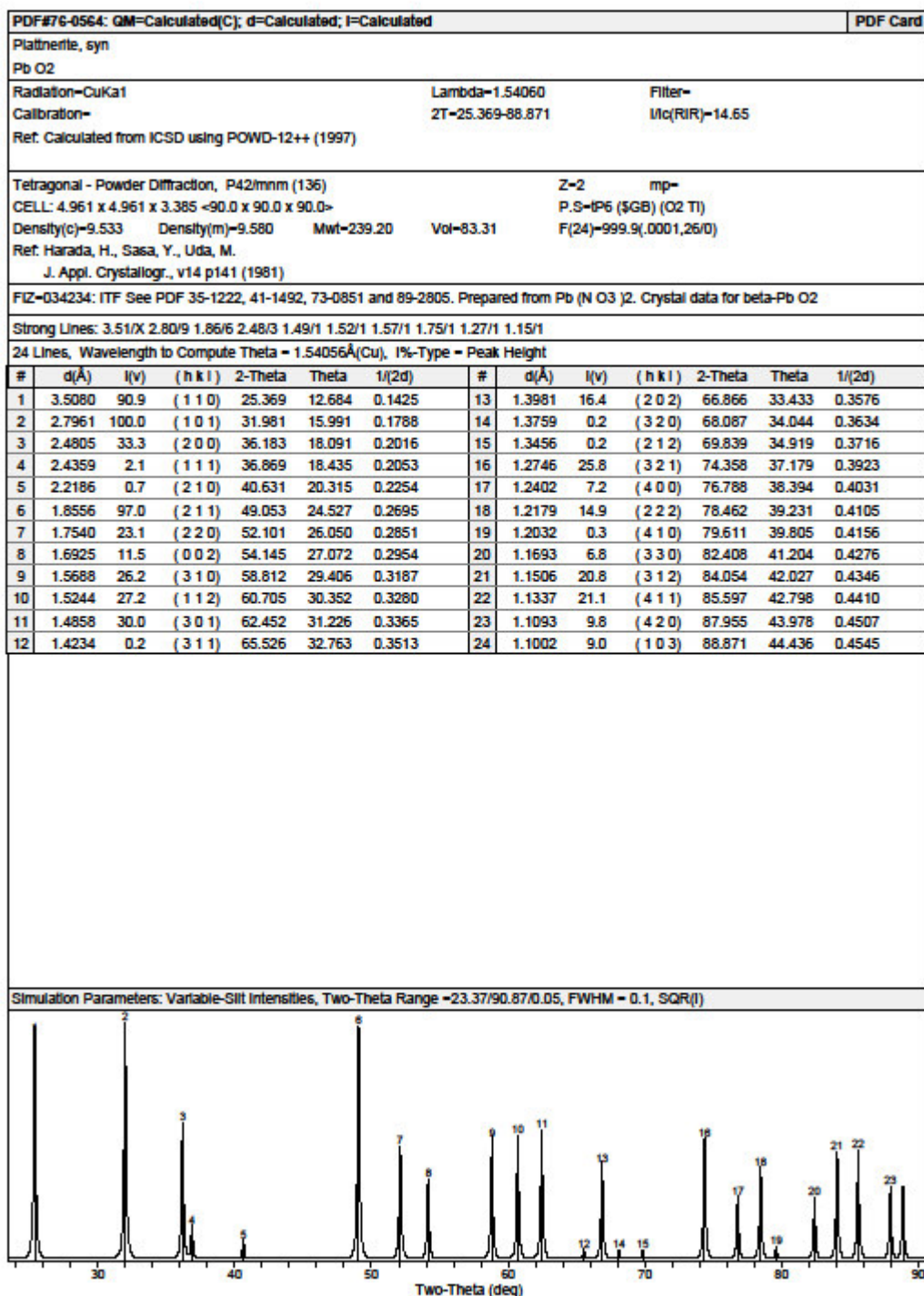
BaCO₃:



Anexos

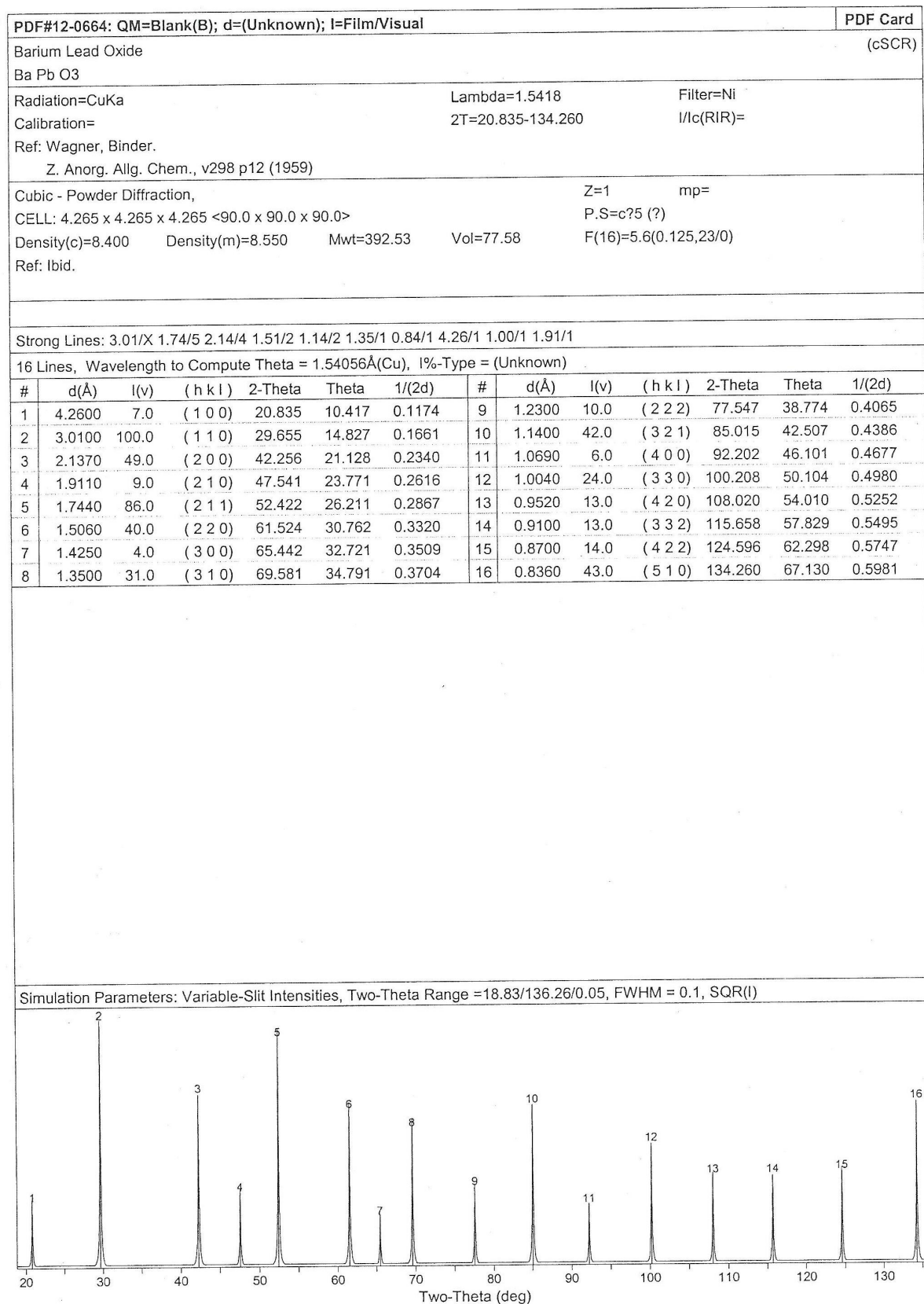
Anexo I - Ficheiros do Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data, referentes aos reagentes

PDF#41-1449: QM=Star(S); d=Guinier(114.6mm); I=Densitometer												PDF Card		
Bismite, syn											(cSCR)			
Bil2 O3														
Radiation=CuKa1			Lambda=1.54056			Filter=Quartz								
Calibration=Internal(Si)			2T=16.780-76.103			Uc(RIR)=1.4								
Ref. Wies, S., Eysel, W., Mineral.-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany. ICDD Grant-In-Aid (1989)														
Monoclinic - Powder Diffraction, P21/c (14)						Z=4		mp=						
CELL: 5.8499 x 8.1698 x 7.5123 <90.0 x 112.988 x 90.0>														
Density(c)=9.364		Density(m)=8.640		Mwt=465.96		Vol=330.52		F(30)=78.0(0079,490)						
Ref. Harwig, H. Z. Anorg. Allg. Chem., v444 p151 (1978)														
NOTE: Sample from Ferak (purissimum). Pattern taken at 20 C. To replace 14-699 and validated by calculated pattern 27-53. See ICSD 15072 (PDF 71-2274).														
Color: Light yellow														
Strong Lines: 3.26/X 2.71/5 1.96/5 1.75/5 3.31/4 2.69/3 1.51/3 2.56/3 2.53/2 2.13/2														
106 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), P%-Type = (Unknown)														
#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta
1	5.2790	1.0	(0 1 1)	16.780	37	1.8421	12.0	(1 3 2)	49.436	73	1.4598	0.0	(0 3 4)	63.695
2	4.5000	1.0	(-1 1 1)	19.712	38	1.8421	12.0	(-1 3 3)	49.436	74	1.4394	0.0	(-4 1 2)	64.707
3	4.0880	2.0	(0 2 0)	21.722	39	1.8241	2.0	(1 1 3)	49.957	75	1.4263	5.0	(-2 5 1)	65.375
4	3.6220	1.0	(-1 0 2)	24.557	40	1.8094	0.0	(2 0 2)	50.391	76	1.4093	7.0	(-4 1 1)	66.264
5	3.5170	0.0	(0 2 1)	25.303	41	1.7794	9.0	(-1 4 2)	51.302	77	1.4031	5.0	(-3 4 1)	66.595
6	3.4560	4.0	(0 0 2)	25.757	42	1.7687	4.0	(-2 1 4)	51.635	78	1.4031	5.0	(-3 4 2)	66.595
7	3.3090	39.0	(1 1 1)	26.922	43	1.7665	17.0	(2 1 2)	51.704	79	1.3991	12.0	(-2 2 5)	66.810
8	3.2550	100.0	(1 2 0)	27.377	44	1.7597	15.0	(0 3 3)	51.919	80	1.3974	16.0	(-2 5 2)	66.902
9	3.1840	10.0	(0 1 2)	28.000	45	1.7455	84.0	(-3 2 1)	52.373	81	1.3871	0.0	(3 0 2)	67.465
10	2.7540	12.0	(-2 1 1)	32.484	46	1.7264	21.0	(2 3 1)	52.997	82	1.3798	0.0	(1 4 3)	67.870
11	2.7090	54.0	(1 2 1)	33.039	47	1.7023	0.0	(-1 2 4)	53.808	83	1.3750	0.0	(3 3 1)	68.140
12	2.7090	54.0	(-1 2 2)	33.039	48	1.6918	0.0	(0 1 4)	54.169	84	1.3674	5.0	(3 1 2)	68.571
13	2.6930	36.0	(2 0 0)	33.241	49	1.6746	23.0	(-2 4 1)	54.771	85	1.3636	0.0	(0 1 5)	68.789
14	2.6390	4.0	(0 2 2)	33.941	50	1.6561	20.0	(-2 2 4)	55.436	86	1.3614	5.0	(0 6 0)	68.916
15	2.5586	32.0	(2 1 0)	35.042	51	1.6545	20.0	(2 2 2)	55.494	87	1.3552	2.0	(-2 4 4)	69.276
16	2.5586	32.0	(-2 1 2)	35.042	52	1.6433	6.0	(3 2 0)	55.905	88	1.3503	5.0	(-4 2 1)	69.563
17	2.5331	23.0	(0 3 1)	35.406	53	1.6280	2.0	(-2 4 2)	56.477	89	1.3488	12.0	(-3 4 3)	69.652
18	2.4990	3.0	(1 0 2)	35.906	54	1.5950	10.0	(-3 0 4)	57.754	90	1.3463	0.0	(4 0 0)	69.800
19	2.4300	13.0	(1 3 0)	36.962	55	1.5922	20.0	(0 2 4)	57.866	91	1.3360	0.0	(0 6 1)	70.417
20	2.3905	8.0	(1 1 2)	37.595	56	1.5903	20.0	(0 5 1)	57.941	92	1.3329	2.0	(0 5 3)	70.606
21	2.2493	4.0	(-2 2 2)	40.053	57	1.5822	19.0	(-1 4 3)	58.266	93	1.3298	0.0	(-4 1 4)	70.795
22	2.2190	0.0	(0 1 3)	40.624	58	1.5749	2.0	(-3 3 1)	58.563	94	1.3284	7.0	(4 1 0)	70.881
23	2.1761	7.0	(1 3 1)	41.461	59	1.5650	19.0	(-3 1 4)	58.969	95	1.3202	15.0	(-1 6 1)	71.388
24	2.1551	6.0	(-2 1 3)	41.884	60	1.5635	19.0	(1 5 0)	59.032	96	1.3187	0.0	(2 5 1)	71.482
25	2.1323	27.0	(1 2 2)	42.353	61	1.5635	19.0	(3 1 1)	59.032	97	1.3187	0.0	(-2 5 3)	71.482
26	2.0433	3.0	(0 4 0)	44.293	62	1.5431	0.0	(-1 3 4)	59.891	98	1.3100	5.0	(0 2 5)	72.030
27	2.0079	23.0	(0 2 3)	45.117	63	1.5289	0.0	(0 4 3)	60.505	99	1.3055	7.0	(2 3 3)	72.318
28	1.9933	2.0	(-2 3 1)	45.466	64	1.5068	65.0	(2 4 1)	61.488	100	1.3043	0.0	(1 3 4)	72.395
29	1.9591	75.0	(0 4 1)	46.305	65	1.5068	65.0	(2 3 2)	61.488	101	1.2885	3.0	(-4 3 2)	73.427
30	1.9321	3.0	(-3 0 2)	46.991	66	1.4995	22.0	(-3 3 3)	61.820	102	1.2795	5.0	(-4 2 4)	74.029
31	1.9152	2.0	(2 3 0)	47.431	67	1.4893	9.0	(1 5 1)	62.290	103	1.2743	5.0	(1 6 1)	74.382
32	1.9152	2.0	(-2 3 2)	47.431	68	1.4860	7.0	(1 0 4)	62.444	104	1.2665	5.0	(-4 3 1)	74.918
33	1.9097	5.0	(1 4 0)	47.576	69	1.4839	0.0	(3 2 1)	62.543	105	1.2568	0.0	(-3 4 4)	75.597
34	1.8792	12.0	(-3 1 2)	48.397	70	1.4775	0.0	(0 5 2)	62.844	106	1.2497	0.0	(2 0 4)	76.103
35	1.8792	12.0	(-3 1 1)	48.397	71	1.4652	0.0	(-2 1 5)	63.433					
36	1.8727	24.0	(-1 0 4)	48.576	72	1.4626	0.0	(-4 0 2)	63.559					



PDF#05-0378: GM-indexed(I); d=(Unknown); I=Diffractionmeter											PDF Card		
Witherite, syn											(Aragonite)		
Ba C O3													
Radiation=CuKa1			Lambda=1.5405			Filter=Nil							
Calibration=			2T=19.450-89.399			I/c(RIR)=4.20							
Ref: Swanson, Fuyat.													
Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, vli p54 (1953)					CAS#:14941-39-0								
Orthorhombic - Powder Diffraction, Pmcn (62)						Z=4		mp=					
CELL: 5.314 x 8.904 x 6.43 <90.0 x 90.0 x 90.0>						P.S=OP20 (K N O3)							
Density(c)=4.308		Density(m)=4.02A		Mwt=197.34		Vol=304.24		F(30)=34.5(0.123,71.0)					
Ref. Ibd.													
NOTE: Sample from Mallinckrodt Chemical Works. Spectroscopic analysis: showed <0.01% Al, Ca, Na, Sr, <0.001% Cu, Fe, Mg, Pb. Pattern taken at 26 C. To replace 1-506.													
Color: Colorless													
Strong Lines: 3.72/X 3.66/5 2.15/3 2.63/2 2.59/2 2.02/2 3.22/2 1.94/2 2.10/1 2.66/1													
44 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056A(Cu), I%-Type = (Unknown)													
#	d(A)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(A)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	4.5600	7.0	(1 1 0)	19.450	9.725	0.1096	23	1.6490	9.0	(2 4 1)	55.695	27.847	0.3032
2	4.4500	3.0	(0 2 0)	19.936	9.968	0.1124	24	1.6330	9.0	(1 5 1)	56.289	28.144	0.3062
3	3.7200	100.0	(1 1 1)	23.901	11.950	0.1344	25	1.5630	7.0	(2 2 3)	59.052	29.526	0.3199
4	3.6600	54.0	(0 2 1)	24.299	12.149	0.1366	26	1.5430	0.0	(0 4 3)	59.895	29.948	0.3240
5	3.2150	17.0	(0 0 2)	27.725	13.862	0.1555	27	1.5210	10.0	(3 3 0)	60.853	30.426	0.3287
6	3.0250	5.0	(0 1 2)	29.504	14.752	0.1653	28	1.5080	5.0	(2 4 2)	61.434	30.717	0.3316
7	2.7490	4.0	(1 0 2)	32.545	16.272	0.1819	29	1.4840	3.0	(0 6 0)	62.538	31.269	0.3369
8	2.6560	15.0	(2 0 0)	33.718	16.859	0.1883	30	1.3750	16.0	(3 3 2)	68.140	34.070	0.3636
9	2.6280	34.0	(1 1 2)	34.088	17.044	0.1903	31	1.3660	11.0	(1 3 4)	68.651	34.326	0.3660
10	2.5900	33.0	(1 3 0)	34.604	17.302	0.1931	32	1.3480	11.0	(0 6 2)	69.699	34.850	0.3709
11	2.2810	10.0	(2 2 0)	39.473	19.736	0.2192	33	1.3350	8.0	(2 4 3)	70.478	35.239	0.3745
12	2.2260	3.0	(0 4 0)	40.490	20.245	0.2246	34	1.3280	11.0	(4 0 0)	70.905	35.453	0.3765
13	2.1500	48.0	(2 2 1)	41.988	20.994	0.2326	35	1.2950	9.0	(2 6 0)	72.998	36.499	0.3861
14	2.1040	21.0	(0 4 1)	42.951	21.475	0.2376	36	1.2480	3.0	(2 3 4)	76.226	38.113	0.4006
15	2.0480	18.0	(2 0 2)	44.186	22.093	0.2441	37	1.2330	6.0	(3 5 1)	77.323	38.662	0.4055
16	2.0190	39.0	(1 3 2)	44.855	22.428	0.2476	38	1.2150	0.0	(1 7 1)	78.668	39.344	0.4115
17	1.9400	29.0	(1 1 3)	46.788	23.394	0.2577	39	1.2020	0.0	(1 2 5)	79.708	39.854	0.4160
18	1.8590	6.0	(2 2 2)	48.957	24.479	0.2690	40	1.2020	0.0	(2 6 2)	79.708	39.854	0.4160
19	1.8300	4.0	(0 4 2)	49.785	24.893	0.2732	41	1.1703	3.0	(2 4 4)	82.324	41.162	0.4272
20	1.7370	4.0	(3 1 0)	52.649	26.324	0.2879	42	1.1335	7.0	(4 3 2)	85.618	42.809	0.4411
21	1.7060	2.0	(2 4 0)	53.682	26.841	0.2931	43	1.0951	7.0	(4 2 3)	89.399	44.699	0.4566
22	1.6770	11.0	(3 1 1)	54.686	27.343	0.2982	44	1.0951	7.0	(0 8 1)	89.399	44.699	0.4566
Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =17.45/91.4/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)													

Anexo II - Ficheiros do Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data, referentes a fases da série $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$



Barium Lead Bismuth Oxide

Ba Pb_{0.75} Bi_{0.25} O₃

Radiation=CuKα

λ=1.5418

Filter=

Calibration=External()

2θ=20.780-98.603

I/Ic(RIR)=

Ref: Hashimoto, T., College of Arts and Science, Univ. of Tokyo, Japan.

Private Communication (1997)

Cubic - (Unknown),

Z=1 mp=

CELL: 4.309 x 4.309 x 4.309 <90.0 x 90.0 x 90.0>

P.S=c?5 (?)

Density(c)=8.156

Density(m)=7.79A

Mwt=392.97

Vol=80.01

F(16)=10.0(0.100,16/0)

Ref: Ibid.

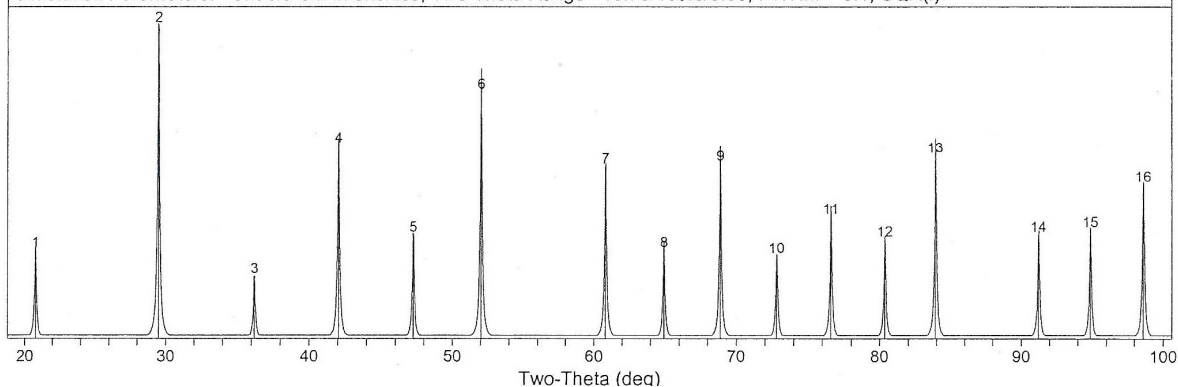
NOTE: Prepared by heating a mixture of BaCO₃, Pb₃O₄ and Bi₂O₃ at 720 C in air followed by sintering at 800 C for 16 hours in O₂. Pattern taken at 500 C in air. Peaks were indexed assuming cubic crystal symmetry with a=4.311Å. Actual crystal system and space group were not determined. Cell parameter generated by least squares refinement. High temperature form; unstable below 360 C. T_c=12.5 K (zero conductivity).

Strong Lines: 3.03/X 1.76/4 2.15/3 1.52/2 1.36/1 1.15/1 4.27/1 1.02/1 1.92/1 1.24/1

16 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)

#	d(Å)	I(v)	(hkl)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(v)	(hkl)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	4.2710	8.0	(100)	20.780	10.390	0.1171	9	1.3620	31.0	(310)	68.881	34.441	0.3671
2	3.0250	100.0	(110)	29.504	14.752	0.1653	10	1.2980	7.0	(311)	72.802	36.401	0.3852
3	2.4790	4.0	(111)	36.205	18.103	0.2017	11	1.2430	15.0	(222)	76.588	38.294	0.4023
4	2.1470	38.0	(200)	42.049	21.025	0.2329	12	1.1940	10.0	(320)	80.350	40.175	0.4188
5	1.9220	11.0	(210)	47.253	23.626	0.2601	13	1.1520	34.0	(321)	83.925	41.963	0.4340
6	1.7560	62.0	(211)	52.036	26.018	0.2847	14	1.0780	11.0	(400)	91.212	45.606	0.4638
7	1.5220	30.0	(220)	60.808	30.404	0.3285	15	1.0460	12.0	(322)	94.852	47.426	0.4780
8	1.4350	8.0	(300)	64.929	32.465	0.3484	16	1.0160	24.0	(330)	98.603	49.301	0.4921

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =18.78/100.6/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)



Barium Bismuth Oxide
Ba Bi O3 (cSCR)

Radiation=CuKa Lambda=1.54178 Filter=
 Calibration=Internal(KCl) 2T=20.366-90.598 l/lc(RIR)=
 Ref: Cox, D., Sleight.
 Acta Crystallogr., Sec. B, v35 p1 (1979)

Monoclinic - (Unknown), C2/m (12) Z= mp=
 CELL: 6.1814 x 6.136 x 8.6697 <90.0 x 90.173 x 90.0> P.S=mC0 (?)
 Density(c)=1.991 Density(m)=8.18A Mwt=394.31 Vol=328.83 F(30)=6.7(0.037,121/3)
 Ref: Ibid.

NOTE: Ba (N O3)2 and Bi (N O3)3 15 H2 O in 1:1 ratio was heated in air at 800 C. Single-crystal work done. O assigned because of poor fit between dobs and dcalc. *Not permitted by space group.
 Color: Brown

Strong Lines: 3.07/X 3.08/9 3.09/8 2.18/8 1.77/8 2.17/7 1.78/7 1.53/7 1.38/7 1.16/7

53 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)

#	d(Å)	l(v)	(hkl)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	l(v)	(hkl)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	4.3570	23.0	(110)	20.366	10.183	0.1148	28	1.4534	23.0	(402)	64.009	32.004	0.3440
2	4.3390	19.0	(002)	20.451	10.226	0.1152	29	1.4461	34.0	(13-4)	64.371	32.185	0.3458
3	3.0900	43.0	(200)	28.870	14.435	0.1618	30	1.4461	34.0	(314)	64.371	32.185	0.3458
4	3.0750	48.0	(11-2)	29.014	14.507	0.1626	31	1.3802	60.0	(420)	67.848	33.924	0.3623
5	3.0680	54.0	(020)	29.082	14.541	0.1630	32	1.3754	84.0	(332)	68.117	34.059	0.3635
6	3.0680	54.0	(112)	29.082	14.541	0.1630	33	1.3754	84.0	(33-2)	68.117	34.059	0.3635
7	2.6320	6.0	(21-1)	34.034	17.017	0.1900	34	1.3712	73.0	(11-6)	68.355	34.177	0.3646
8	2.6280	6.0	(211)	34.088	17.044	0.1903	35	1.3712	73.0	(116)	68.355	34.177	0.3646
9	2.6220	6.0	(10-3)	34.168	17.084	0.1907	36	1.3150	13.0	(422)	71.714	35.857	0.3802
10	2.5200	7.0	(20-2)	35.597	17.798	0.1984	37	1.3150	13.0	(42-2)	71.714	35.857	0.3802
11	2.5130	7.0	(202)	35.699	17.850	0.1990	38	1.3095	25.0	(24-2)	72.062	36.031	0.3818
12	2.5050	7.0	(022)	35.817	17.908	0.1996	39	1.3095	25.0	(20-6)	72.062	36.031	0.3818
13	2.1770	61.0	(220)	41.443	20.722	0.2297	40	1.2600	39.0	(40-4)	75.372	37.686	0.3968
14	2.1660	54.0	(004)	41.663	20.832	0.2308	41	1.2566	40.0	(404)	75.612	37.806	0.3979
15	1.9532	25.0	(310)	46.453	23.227	0.2560	42	1.2523	53.0	(044)	75.917	37.959	0.3993
16	1.9430	34.0	(222)	46.711	23.356	0.2573	43	1.2048	41.0	(33-4)	79.486	39.743	0.4150
17	1.9430	34.0	(22-2)	46.711	23.356	0.2573	44	1.2048	41.0	(334)	79.486	39.743	0.4150
18	1.7815	56.0	(31-2)	51.237	25.619	0.2807	45	1.1684	57.0	(51-2)	82.487	41.243	0.4279
19	1.7789	65.0	(20-4)	51.317	25.659	0.2811	46	1.1662	71.0	(42-4)	82.677	41.338	0.4287
20	1.7789	65.0	(312)	51.317	25.659	0.2811	47	1.1662	71.0	(512)	82.677	41.338	0.4287
21	1.7719	75.0	(13-2)	51.535	25.767	0.2822	48	1.1628	86.0	(31-6)	82.972	41.486	0.4300
22	1.7719	75.0	(204)	51.535	25.767	0.2822	49	1.1628	86.0	(424)	82.972	41.486	0.4300
23	1.5452	54.0	(400)	59.801	29.901	0.3236	50	1.1599	100.0	(316)	83.225	41.613	0.4311
24	1.5374	65.0	(22-4)	60.136	30.068	0.3252	51	1.1599	100.0	(24-4)	83.225	41.613	0.4311
25	1.5346	76.0	(040)	60.257	30.129	0.3258	52	1.0892	61.0	(440)	90.015	45.007	0.4591
26	1.5346	76.0	(224)	60.257	30.129	0.3258	53	1.0837	46.0	(008)	90.598	45.299	0.4614
27	1.4534	23.0	(40-2)	64.009	32.004	0.3440							

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =18.37/92.6/0.05, FWHM = 0.1, SQR(l)

