



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

**Preparação, caracterização e aplicação de filmes
de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ na fotodegradação de
um corante**

Maria João Ribeiro de Morais Nunes

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

Orientadora: Prof.^a Doutora Lurdes Ciríaco

Covilhã, outubro de 2015

Aos meus Pais

Agradecimentos

Queria agradecer à Universidade da Beira Interior, ao Centro de Óptica e ao Departamento de Química pelas condições necessárias à realização deste trabalho experimental.

À minha orientadora, Prof.^a Doutora Lurdes Ciríaco por toda a orientação, motivação, palavras amigas e conhecimento transmitido, não só na elaboração deste trabalho, mas ao longo dos últimos anos, pela disponibilidade e amabilidade.

À Prof.^a Doutora Maria José Pacheco por toda a simpatia e conhecimento transmitido.

À Prof.^a Doutora Ana Carreira Lopes por todas as palavras de sabedoria, crítica construtiva e apoio ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A todas as pessoas do laboratório de Electroquímica Ambiental que me acompanharam na elaboração deste trabalho, pela companhia e bom ambiente de trabalho.

Aos meus amigos.

Por fim, à minha família e em especial aos meus pais, por nunca terem desistido de mim, por me guiarem e apoiarem ao longo de todo o meu caminho.

A todos, muito obrigada.

Resumo

O presente trabalho teve como objectivos a preparação e caracterização de materiais tipo perovesquites, de estrutura geral $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ e $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, e o estudo da sua aplicação, imobilizando os pós sob a forma de filmes, na degradação fotocatalítica do corante A07.

Os óxidos foram sintetizados por via sólida através da dopagem do titanato de estrôncio com lantânio ou bismuto nas proporções de $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$ e $x=0, 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$, respetivamente. A caracterização estrutural dos pós foi efetuada por difração de raios X, sendo confirmada a formação da estrutura cúbica característica da perovesquite ideal. A morfologia e dimensão dos pós sintetizados foram identificadas por microscopia eletrónica de transmissão, apresentando formas ovais e circulares e com diâmetro médio estimado inferior a 100 nm, concordante com os valores obtidos pelo método de Debye-Sherrer. A imobilização dos pós sintetizados foi realizada através do método “slurry paint” sobre um substrato de espuma de níquel, sendo confirmada a sua deposição por microscopia electrónica de varrimento.

Os filmes preparados foram testados na degradação fotocatalítica do corante Acid Orange 7, sendo a monitorização destes ensaios realizada através de análises por espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível. Todos os óxidos apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do corante, sendo as remoções obtidas para os compostos dopados, com exceção do $Sr_{0,9}La_{0,1}TiO_3$, superiores à do titanato de estrôncio.

Os filmes da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ apresentaram um comportamento mais constante em comparação com a série dopada com lantânio, tanto na proximidade entre os valores dos resultados obtidos nas duas réplicas efetuadas, como na reduzida perda de massa de pós durante a utilização dos filmes. Os resultados obtidos sugerem que a dopagem do titanato de estrôncio com La ou Bi melhora até 20 % a capacidade fotocatalítica deste material.

Palavras-chave

Perovesquites, $SrTiO_3$, $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, fotocatalise, degradação fotocatalítica, Acid Orange 7

Abstract

The aim of this work was the preparation and characterization of perovskite-type oxides systems with the general formulas of $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ and $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ and the study of their application on the photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye.

The samples were prepared by solid-state reaction with the proportions of $x=, 0,1, 0,2, 0,3$ and $0,4$ for $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ and $x=0, 0,05, 0,1, 0,2$ and $0,3$ for $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$. Their ideal cubic perovskite structure was confirmed by X-ray powder diffraction. The powders morphology and size were characterized by transmission electron microscopy. Oxide sample coatings on nickel-foam supports were prepared by slurry paint and characterized by scanning electron microscopy.

The prepared films were applied in the photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye, and their efficiencies were compared on the basis of measurements of UV-visible absorption spectrophotometry. All doped samples, with the exception of $Sr_{0,9}La_{0,1}TiO_3$, showed better results on the removal of the dye than the undoped oxide, $SrTiO_3$.

The Bi doped perovskites showed better consistency in their results and less mass loss during the degradation assays than the La-doped ones. Overall, the observed results suggest that the $SrTiO_3$ doping with La or Bi improves its effectiveness on the removal of this dye up to 20 %.

Keywords

Perovskites, $SrTiO_3$, $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, photocatalysis, photocatalytic degradation, Acid Orange 7

Índice

| | |
|---|------|
| Lista de Acrónimos e Abreviaturas | xiii |
| 1 - Introdução | 1 |
| 2 - Revisão Bibliográfica | 3 |
| 2.1 - Compostos tipo perovesquite | 3 |
| 2.1.1 - Estrutura cristalina | 3 |
| 2.1.2 - Vias de síntese | 5 |
| 2.1.3 - Titanato de estrôncio | 6 |
| 2.1.3.1 - Dopagem com lantânio, $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ | 6 |
| 2.1.3.2 - Dopagem com bismuto, $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ | 7 |
| 2.2 - Fotocatálise | 7 |
| 3 - Materiais e Métodos | 11 |
| 3.1 - Síntese e caracterização dos óxidos tipo perovesquite | 11 |
| 3.1.1 - Reagentes | 11 |
| 3.1.2 - Síntese da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ | 12 |
| 3.1.3 - Síntese da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ | 12 |
| 3.1.4 - Caracterização estrutural e morfológica das perovesquites | 13 |
| 3.1.4.1 - Difração de Raios X | 13 |
| 3.1.4.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão | 15 |
| 3.2 - Preparação e caracterização dos filmes fotocatalíticos | 16 |
| 3.2.1 - Preparação dos filmes dos óxidos sintetizados | 16 |
| 3.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varrimento | 16 |
| 3.3 - Ensaios de fotólise e fotocatalise | 17 |
| 3.3.1 - Acid Orange 7 | 17 |
| 3.3.2 - Condições experimentais dos ensaios | 18 |
| 3.3.3 - Monitorização dos ensaios | 20 |
| Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível | 20 |
| 4 - Resultados e Discussão | 21 |
| 4.1 - Caracterização estrutural e morfológica dos óxidos tipo perovesquite | 21 |
| 4.1.1 - Série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ | 21 |
| 4.1.1.1 - Caracterização estrutural dos pós por Difração de Raios X | 22 |
| 4.1.1.2 - Caracterização morfológica dos pós por Microscopia Eletrônica de Transmissão | 26 |
| 4.1.1.3 - Caracterização morfológica dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varrimento | 29 |
| 4.1.2 - Série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ | 31 |

| | |
|--|----|
| 4.1.2.1 - Caracterização estrutural dos pós por Difração de Raios X | 31 |
| 4.1.2.2 - Caracterização morfológica dos pós por Microscopia Eletrônica de Transmissão | 34 |
| 4.1.2.3 - Caracterização morfológica dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varrimento | 36 |
| 4.2 - Ensaio de fotólise e fotocatalise | 38 |
| 4.2.1 - Ensaio de fotólise | 38 |
| 4.2.2 - Ensaio de fotocatalise | 40 |
| 4.2.2.1 - Substrato níquel | 41 |
| 4.2.2.2 - Série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ | 42 |
| 4.2.2.3 - Série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ | 48 |
| 4.2.2.4 - Comparação da capacidade fotocatalítica dos compostos das séries estudadas - cinética de degradação do A07 | 54 |
| 5 - Conclusões | 57 |
| Bibliografia | 61 |
| Apêndice I | 65 |
| Apêndice II | 71 |
| Apêndice III | 75 |
| Anexos | 77 |

Lista de Acrónimos e Abreviaturas

| | |
|--------|---------------------------------------|
| Abs | Absorvência |
| A07 | Acid Orange 7 |
| c.d.o. | Comprimento de onda |
| DRX | Difração de Raios X |
| MET | Microscopia Eletrónica de Transmissão |
| MEV | Microscopia Eletrónica de Varrimento |
| UV | Ultravioleta |
| UV-Vis | Ultravioleta-Visível |

Capítulo 1

Introdução

As perovskites constituem uma família de numerosos materiais com estrutura geral ABX_3 , onde as posições A e B são ocupadas por cátions, de diferentes dimensões, e a posição X por um ânion. A possibilidade de acomodar uma grande variedade de elementos na sua estrutura, leva a uma multiplicidade de combinações com diferentes propriedades. Ao longo dos anos, essa variedade de propriedades e a sua relação com a composição estrutural destes compostos tem sido estudada exaustivamente, no sentido de melhorar a resposta dos materiais às exigências das aplicações.

O titanato de estrôncio, perovskite com estrutura $SrTiO_3$, tem sido referenciado pelas suas propriedades fotocatalíticas, apresentando, no entanto, algumas limitações. Uma das soluções para a melhoria do desempenho deste material encontra-se na dopagem da estrutura inicial com outros elementos (substituição parcial), que uma vez na estrutura cristalina e em conjunto com os outros íons constituintes provoca, idealmente, uma melhoria nas propriedades iniciais.

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de materiais tipo perovskites, de estrutura geral $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ e $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, e o estudo da sua aplicação sob a forma de filmes (imobilizando-se os pós num substrato) na degradação fotocatalítica do corante Acid Orange 7.

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. No Capítulo 2 realiza-se a revisão bibliográfica sobre os compostos de estrutura tipo perovskite com particular destaque para o titanato de estrôncio e a sua dopagem com lantânio e bismuto, bem como, a sua aplicação em fotocatalise no processo de degradação de poluentes. No Capítulo 3 encontra-se a descrição da síntese dos óxidos, da preparação dos filmes e caracterizações efetuadas ao longo destas etapas, assim como dos ensaios de fotólise e fotocatalise realizados. No Capítulo 4 apresenta-se e discute-se a caracterização morfológica e estrutural dos óxidos sintetizados e dos filmes preparados, bem como os resultados da sua aplicação na degradação fotocatalítica do corante Acid Orange 7. Por fim, no Capítulo 5 elaboram-se as conclusões finais do trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 - Compostos tipo perovskite

Nos últimos anos, os compostos tipo perovskite têm sido foco de interesse por parte da comunidade científica devido à versatilidade da sua estrutura e das propriedades associadas. A sua estrutura flexível permite a acomodação de cerca de 90% dos elementos metálicos naturais da tabela periódica (Zhu et al., 2014). Esta característica é responsável pela mutabilidade das propriedades manifestadas por esta família de materiais cerâmicos. Por conseguinte, estes materiais são considerados promissores para diferentes aplicações, tais como componentes de células de combustíveis ou catalisadores em reações de fotocatalise.

2.1.1 - Estrutura cristalina

O nome perovskite tem a sua origem no titanato de cálcio, CaTiO_3 , um mineral descoberto por Gustav Rose, em 1839. Este denominou a estrutura em honra de um conhecido mineralogista russo, Lev Alexejevitj Perovskii. O termo é utilizado para classificar materiais cerâmicos com estrutura ABX_3 , onde A e B são catiões, (possuindo o catião A um raio iónico maior que o catião B) e X trata-se de um anião, de dimensões semelhantes ao catião A.

Quando a ocupar a posição X se encontra o anião O^{2-} estamos perante um grupo de óxidos de fórmula estrutural ABO_3 , igualmente denominados perovskites. A estrutura ideal para esta família de compostos é a cúbica, encontrando-se representada de duas formas diferentes na figura 2.1. Esta estrutura é constituída por octaedros BO_6 , que partilham os seus vértices, encontrando-se o catião B no centro, com coordenação octaédrica. O catião A posiciona-se no interstício dos octaedros ordenados, com coordenação dodecaédrica, como é possível visualizar na figura 2.1 a) (Yang et al. 2006; Zhu et al. 2014).

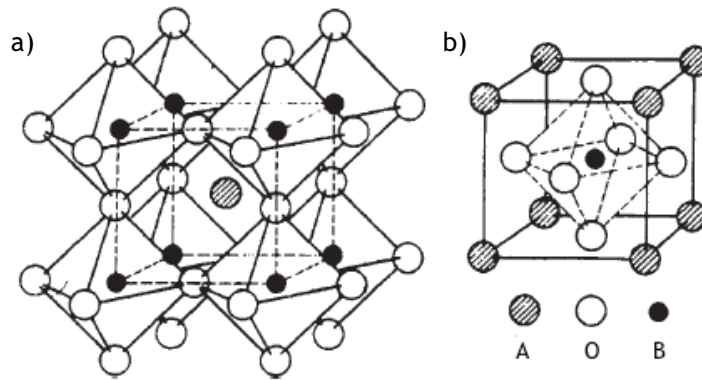


Figura 2.1 - Duas representações, a) e b), da estrutura da perovskite ideal ABO_3 (adaptado de Goodenough, 2004)

Numa outra representação, figura 2.1 b), é possível observar uma estrutura cúbica simples composta por cátions A, com os aniões O no centro de cada face, formando o octaedro BO_6 , com o cátion B no centro.

Na estrutura cúbica ideal do óxido ABO_3 os valores dos raios dos íons A, B e O (r_A , r_B e r_O , respetivamente) relacionam-se com o valor do parâmetro de malha, a , através da equação 2.1.

$$(r_A + r_O) = \frac{\sqrt{2}}{2}a = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.1)$$

No entanto, esta estrutura ideal pode sofrer distorções devido à diferença entre os raios dos seus cátions. Este desvio da idealidade pode ser descrito através do fator de tolerância de Goldschmidt, t :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.2)$$

Para a estrutura cúbica ideal, t possui o valor de 1, existindo uma perfeita correspondência entre o comprimento das ligações A–O e B–O. Esta expressão permite verificar se substituições de diferentes cátions nas posições A e B originam apenas desvios à idealidade ou causam o colapso da estrutura, existindo a restrição $0,75 < t < 1$ para a formação da perovskite (West, 2002; Kubacka et al., 2012). A diminuição deste parâmetro corresponde a um aumento na distorção da estrutura, como inclinações e deformações dos octaedros aniônicos (BO_6). Esta estrutura possui uma flexibilidade considerável, permitindo a ocorrência de distorções na sua rede e a inclinação dos seus octaedros, sem ocorrer o seu colapso. Estas distorções, com origem no tamanho dos íons intervenientes e das suas nuvens eletrónicas, são a origem da multiplicidade de propriedades físicas e químicas nesta família de compostos (Kubacka et al., 2012).

2.1.2 - Vias de síntese

Na literatura, encontram-se descritas diferentes vias de síntese para a preparação de óxidos com estrutura tipo perovskite, entre elas as sínteses por via sólida (Chen et al., 2000; Yu et al., 2003; Hashimoto et al., 2005; Wang et al., 2005; Savaniu et al., 2011), por via húmida (Marina et al., 2002; Howard et al., 2004; Liu et al., 2006; Yang et al., 2006; Tonda et al., 2014) e por via sol-gel (Chen et al., 2009; Zhang et al., 2009; Li et al., 2010; Cheng et al., 2012; Surendar et al., 2014).

O método cerâmico consiste na reação entre os reagentes no estado sólido, na correta proporção estequiométrica, a elevadas temperaturas e durante longos períodos de tempo. Para uma correta aplicação deste método de síntese é de extrema importância a escolha de reagentes apropriados, com elevado grau de pureza, não higroscópicos nem de composição variável, e a execução de uma pesagem rigorosa, devido à impossibilidade de purificação do produto final (Dann, 2000). Neste método, as temperaturas de reação podem atingir valores muito elevados, perto de 2000 °C. Por isso, são utilizados fornos especiais, como os fornos tubulares e muflas, que são compostos por um tubo horizontal, aberto nas extremidades, ou uma câmara, de um material capaz de suportar temperaturas elevadas, como por exemplo, alumina ou óxido de zircônio, rodeado por uma resistência térmica responsável pelo aquecimento. Os fornos tubulares, devido ao seu formato, tornam possível executar o aquecimento sob atmosferas controladas, sendo necessário apenas selar as extremidades e introduzir o gás desejado (Dann, 2000). Por estas reações ocorrerem no estado sólido a sua realização necessita de longos períodos de tempo. Considerando que não ocorre a fusão dos reagentes, a reação acontece por difusão a partir dos pontos de contacto da mistura inicial.

A síntese por via sólida inicia-se por uma moagem mecânica da mistura inicial dos reagentes, seguida do aquecimento dos pós compactados a temperaturas elevadas, num pequeno recipiente de material termorresistente, como o quartzo ou aluminas. A moagem e a compressão dos pós têm como objetivo aumentar os pontos de contacto e promover uma melhor difusão. Estes processos de moagem, compactação e tratamento térmico dos pós podem ter que ser repetidos, até obtenção do produto desejado (Dann, 2000; Hashimoto et al., 2005).

Na síntese por via húmida, prepara-se uma solução por dissolução dos reagentes num solvente apropriado, à qual se retira toda a humidade, resultando numa mistura sólida dos reagentes precursores da síntese. A mistura assim obtida é sujeita ao método cerâmico (Dann, 2000; Howard et al., 2004; Tonda et al. 2014).

Na síntese por via sol-gel, prepara-se uma solução concentrada (sol) dos reagentes que, por adição de um reagente apropriado ou por extração do solvente, se transforma num gel sólido. Ao gel obtido aplica-se o método mais apropriado para a síntese pretendida (Dann, 2000; Chen et al., 2009; Zhang et al., 2009).

No presente trabalho, o método escolhido para a síntese dos óxidos com estrutura tipo perovskite foi o da síntese por via sólida.

2.1.3 - Titanato de estrôncio

O titanato de estrôncio é um óxido de estrôncio e titânio com fórmula estrutural SrTiO_3 . Quando se encontra à temperatura ambiente possui a estrutura cúbica ideal das perovskites (grupo espacial $Pm\bar{3}m$), representada na figura 2.1. A temperaturas inferiores a $-168,15\text{ }^\circ\text{C}$, ocorrem alterações na rede cristalina provocadas por inclinações nos octaedros TiO_6 , o que provoca a transição para uma estrutura tetragonal (grupo espacial $I4/m\bar{c}m$) (Howard et al., 2004). Quando estamos perante a estrutura cúbica o valor do parâmetro de malha é $0,3905\text{ nm}$ (West, 2002; Howard et al., 2004).

O óxido SrTiO_3 é considerado um material promissor para aplicação em fotocatalise (Jia et al., 2010; Tonda et al., 2014) devido à sua elevada atividade catalítica, estabilidade química (Howard et al., 2004) e fotoquímica (Tonda et al., 2014). No entanto, a sua eficiência de conversão energética é baixa, devido ao elevado valor da banda de gap ($\sim 3,2\text{ eV}$), o que restringe a absorção para apenas comprimentos de onda (c.d.o.) inferiores a 400 nm , zona da radiação ultravioleta (UV) (Aiura et al., 1996; Aiura et al., 1997; Jia et al., 2010; Liu et al., 2013; Tonda et al., 2014). Para melhorar a sua eficiência e aumentar o intervalo do c.d.o. da radiação absorvida, é necessário diminuir o valor da banda de gap. Uma solução bastante aplicada é a dopagem com outros elementos, entre eles, o lantânio e o bismuto.

2.1.3.1 - Dopagem com lantânio, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

A série de óxidos tipo perovskite $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ é obtida através da dopagem do SrTiO_3 com o lantânio. A dopagem ocorre, preferencialmente, para situações em que a energia de ligação com o dopante em questão é menor. No caso específico do lantânio é energeticamente mais favorável substituir o estrôncio na estrutura cristalina do que o titânio. Esta tendência tem origem no raio dos iões em questão, pois o raio do ião La^{3+} ($0,117\text{ nm}$) é mais próximo do raio do ião Sr^{2+} ($0,113\text{ nm}$) do que do raio do ião Ti^{4+} ($0,068\text{ nm}$), o que resulta numa menor energia de formação para a dopagem com lantânio nas posições do estrôncio (Zhang et al., 2015).

Na literatura verifica-se que para os óxidos $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ com valor de x igual ou inferior a $0,4$, se calcinados a temperaturas superiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$, a simetria obtida é a cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) idêntica à do titanato de estrôncio. No entanto, é possível verificar o aparecimento de fases secundárias, nem sempre de identificação concreta possível, para dopagens com valor de x mais próximo dos $0,4$ (Marina et al. 2003; Cheng, 2012; Périllat-Merceroz et al., 2013).

Quando se realiza a dopagem ocorre uma substituição parcial entre o La^{3+} e o Sr^{2+} , provocando uma mudança de valência no titânio (de Ti^{4+} a Ti^{3+}) devido à conseqüente necessidade de compensação de carga. Esta compensação de carga provoca um aumento da condutividade do material (Hashimoto et al., 2005). A condutividade obtida na série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ atinge valores elevados, no intervalo de 80 a 360 S cm^{-1} (Marina et al., 2002) sendo de 84 ($x=0,1$) e 184

($x=0,3$) $S\text{ cm}^{-1}$ (Cheng, 2012) dependendo da estequiometria, demonstrando uma aptidão destes óxidos para aplicações como material de componentes de células de combustível (Marina et al., 2002; Savaniu et al., 2011; Cheng, 2012).

No caso da fotocatalise é mais comum a aplicação de espécies resultantes da codopagem do SrTiO_3 com o lantânio e outro elemento, sendo exemplos lantânio e níquel (Jia et al., 2010; Li et al., 2010), lantânio e azoto (Wang et al., 2005) e lantânio e crómio (Tonda et al., 2014).

2.1.3.2 - Dopagem com bismuto, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

A dopagem do SrTiO_3 com bismuto dá origem a uma série de óxidos tipo perovskite, dos quais o mais comum na literatura possui fórmula estrutural $\text{Sr}_{1-1,5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ (Chen et al., 2000; Zhi et al., 2001; Yu et al., 2003; Şentürk, 2005; Okhay et al., 2010). Esta dopagem tem em consideração a valência dos iões intervenientes na dopagem. Quando se introduz o Bi^{3+} na estrutura do SrTiO_3 , este vai substituir parcialmente o ião estrôncio de valência menor (Sr^{2+}), o que provoca a necessidade de compensação de carga, originando a proporção $\text{Sr}_{1-1,5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$. No entanto, como já foi referido, para o caso da dopagem com lantânio, a diferença de valência entre o ião dopante e o estrôncio pode ser equilibrada, estrutural e eletronicamente, pela mudança de valência no titânio ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) (Hashimoto et al., 2005). Algumas características do ião bismuto, como a sua valência, Bi^{3+} , e o raio iónico, 0,177 nm, são idênticas às do ião lantânio. Esta partilha de atributos sugere que um comportamento semelhante ao observado para a dopagem com lantânio pode ocorrer se a dopagem com o bismuto possuir as mesmas proporções, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$. Sendo estas as escolhidas para as sínteses neste trabalho.

2.2 - Fotocatalise

A fotocatalise insere-se no grupo de processos oxidativos avançados e tem sido estudada, ao longo dos últimos anos, dada a potencialidade da sua aplicação na degradação de poluentes ambientais. Este processo consiste na utilização da energia da radiação incidente (UV ou do espectro total da energia solar) e das propriedades do catalisador para aumentar a velocidade das reações (Kanhere et al. 2014). Pode ser classificada, de acordo com a natureza do catalisador, como homogénea ou heterogénea. Na fotocatalise homogénea o catalisador encontra-se dissolvido na solução (apenas uma fase), no caso da fotocatalise heterogénea o catalisador encontra-se num estado diferente da solução, por exemplo no estado sólido. Neste trabalho realiza-se fotocatalise heterogénea.

Na figura 2.2, encontra-se esquematizado o mecanismo geral da reação fotocatalítica. Esta inicia-se quando a superfície do catalisador é submetida a radiação de energia igual ou superior ao valor da energia da sua banda de gap (distância entre a banda de valência e a

banda de condução) provocando uma excitação nos elétrons (e^-) que transitam da banda de valência para a banda de condução, o que vai originar uma lacuna, positivamente carregada (h^+), na banda de valência e um excesso de elétrons na banda de condução, negativamente carregada.

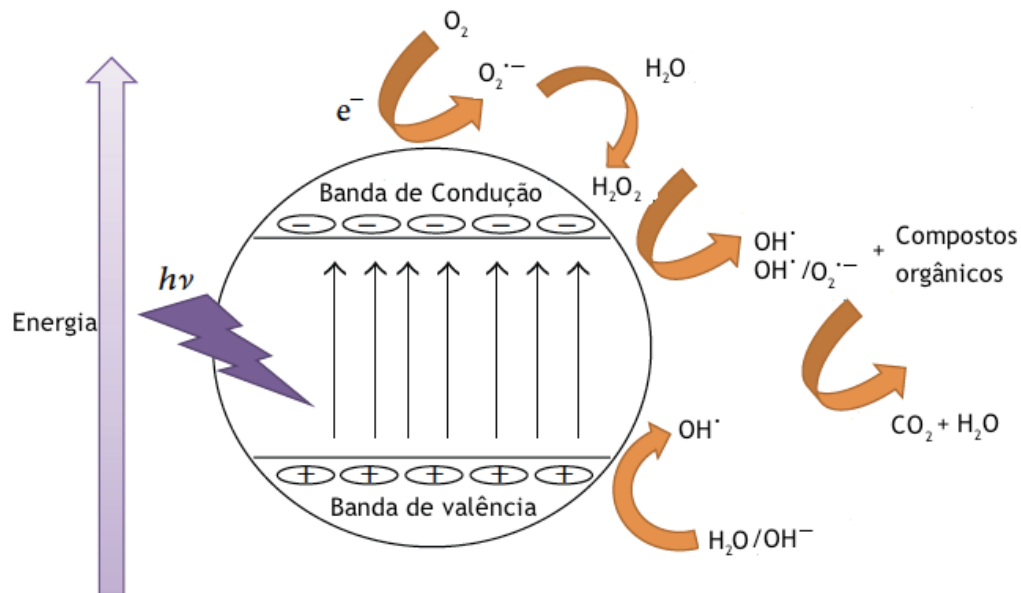
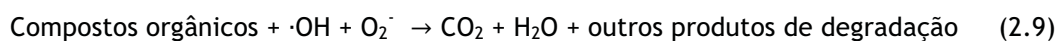


Figura 2.2 - Representação geral do mecanismo fotocatalítico e do processo de degradação dos compostos orgânicos (adaptado de Julkapli et al., 2014)

As diferentes etapas que ocorrem durante o processo de degradação fotocatalítica encontram-se representadas pelas equações 2.3 a 2.9. A equação 2.3 representa a excitação do elétron para a banda de condução e a formação da lacuna (na banda de valência) pela radiação incidente na superfície do catalisador. O elétron excitado para a banda de condução é responsável pela redução do oxigênio adsorvido a O_2^- na superfície do catalisador, como é possível verificar na equação 2.6. Ocorre também a formação do radical hidroxila ($\cdot OH$) através da interação da água e íons OH^- com a lacuna na banda de valência, representadas nas equações 2.4 e 2.5, e também através das reações com os elétrons excitados para a banda de condução, expressas nas equações 2.7 e 2.8. Estas espécies possuem grande poder oxidante e reagem com os compostos orgânicos, convertendo-os, idealmente, em dióxido de carbono e água, podendo ocorrer, no entanto, a formação de outros produtos de reação, equação 2.9 (Konstantinou et al., 2004; Julkapli et al., 2014).





A fotoc\u00e1lise heterog\u00e9nea com \u00f3xidos met\u00e1licos, semicondutores, como o TiO_2 , ZnO e \u00f3xidos tipo perovskites tem sido alvo de estudo intensivo nos \u00faltimos anos, sendo o di\u00f3xido de tit\u00e2nio, TiO_2 , um dos materiais mais estudados (Turchi et al, 1990; Styliadi et al., 2004; Konstantinou et al., 2004; Julkapli et al., 2014).

A aplica\u00e7\u00e3o de compostos tipo perovskite em fotoc\u00e1lise \u00e9 poss\u00edvel devido \u00e0s suas caracter\u00edsticas, principalmente, o valor da energia de banda de gap e a possibilidade da sua manipula\u00e7\u00e3o por dopagem com outros elementos.

Foi verificado por Li e colaboradores (2010) que a dopagem do $SrTiO_3$ com La e outros elementos melhorava, significativamente, a sua atividade fotocatal\u00edtica na decomposi\u00e7\u00e3o do corante azul de metileno, sendo ainda associada a este fen\u00f4meno a diminui\u00e7\u00e3o do valor da energia da banda de gap (de 3,2 eV para o $SrTiO_3$ a 1,9 eV para a codopagem com La e Ni). Tonda e colaboradores (2014) tamb\u00e9m verificaram uma melhoria na degrada\u00e7\u00e3o da rodamina B quando o $SrTiO_3$ \u00e9 dopado com La, Cr ou ambos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo descrevem-se os materiais e métodos utilizados na síntese dos óxidos tipo perovskite, na sua caracterização estrutural e morfológica, bem como na preparação dos filmes correspondentes e na execução dos ensaios de degradação fotocatalítica do corante Acid Orange 7 usando os filmes preparados.

3.1 - Síntese e caracterização dos óxidos tipo perovskite

Neste subcapítulo descrevem-se os reagentes e os métodos utilizados na síntese e caracterização estrutural e morfológica dos compostos da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, com $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$, e da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, com $x=0, 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$.

3.1.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses dos compostos das séries de óxidos tipo perovskite $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, com $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$, e $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, com $x=0, 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$, e as suas características encontram-se na tabela 3.1.

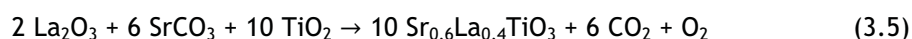
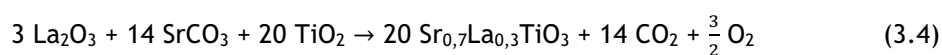
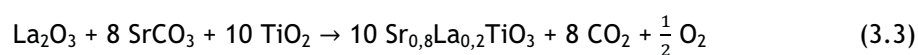
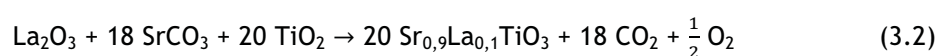
Tabela 3.1 - Reagentes utilizados nas sínteses das perovskites

| Reagente | Grau de pureza (%) | Massa molecular ($g\ mol^{-1}$) | Marca |
|-----------|--------------------|-----------------------------------|----------------|
| La_2O_3 | 99,9 | 325,82 | Acros Organics |
| $SrCO_3$ | $\geq 99,9$ | 147,62 | Merck |
| Bi_2O_3 | 99,9 | 465,96 | Aldrich |
| TiO_2 | $\geq 99,5$ | 79,9 | Aldrich |

3.1.2 - Síntese da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$

A síntese da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ com $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$ realizou-se por via sólida. Todos os reagentes envolvidos nas sínteses foram previamente submetidos a uma temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante cerca de 24 horas, para eliminação da humidade.

Para a determinação das quantidades de reagentes necessárias, para a síntese de 2 gramas de cada óxido, recorreu-se à estequiometria das suas reações de formação, representadas pelas equações 3.1 a 3.5.



Cada reagente envolvido foi, rigorosamente, pesado e misturado de forma mecânica num almofariz de ágata durante cerca de 30 minutos. Decorrido esse tempo, a mistura foi transferida para uma barquinha de alumina, de massa conhecida, e submetida a um aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até aos $900\text{ }^\circ\text{C}$, sendo esta temperatura mantida por 24 horas. Após este aquecimento, a barquinha foi retirada do forno, arrefecida num exsiccador e foi pesada. O seu conteúdo foi novamente tratado de forma mecânica num almofariz de ágata durante o mesmo intervalo de tempo. Da mistura resultante retirou-se uma pequena amostra para realização de análise de difração de raios X e a restante foi transferida para a mesma barquinha, à qual se aplicou um segundo tratamento térmico, constituído por um aquecimento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até aos $1200\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas. Após este tratamento térmico obteve-se o óxido, do qual se retirou uma pequena amostra para realizar a caracterização estrutural e morfológica.

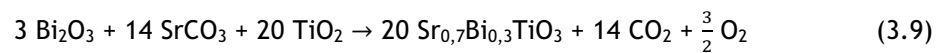
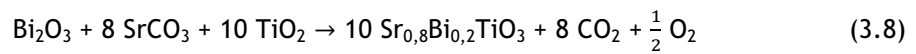
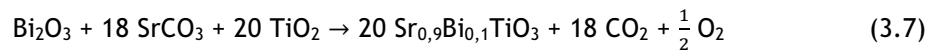
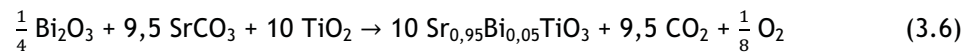
Todos os tratamentos térmicos foram realizados num forno tubular Carbolite, modelo STF, com um controlador de temperatura Eurotherm 2132.

3.1.3 - Síntese da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$

A síntese dos óxidos da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, com $x=0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$, realizou-se de forma idêntica ao descrito para a síntese da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, com exceção das temperaturas de

aquecimento da mistura reacional. No caso desta série de óxidos, os dois tratamentos térmicos foram idênticos e consistiram cada um num aquecimento de 5 °C/min até uma temperatura de 750 °C, que foi mantida por 24 horas.

Para a determinação das quantidades de reagentes necessárias, para a síntese de 2 gramas de cada óxido, recorreu-se à estequiometria das suas reações de formação, representadas pelas equações 3.6 a 3.9.



3.1.4 - Caracterização estrutural e morfológica das perovskites

Neste subcapítulo descrevem-se as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural e morfológica das perovskites, cujas sínteses se encontram descritas nos pontos 3.1.2 e 3.1.3.

3.1.4.1 - Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X, DRX, é uma das principais técnicas de identificação e caracterização estrutural de materiais cristalinos. Quando se faz incidir um feixe de raios X, numa substância cristalina, segundo um determinado ângulo, os diferentes planos (ou camadas de átomos) dos cristais refletem parte da radiação resultante da interação dos fótons emitidos com os eletrões da amostra.

Para se verificar um pico de difração de radiação X tem de ocorrer interferência construtiva dos feixes difratados nos planos cristalinos da amostra, representada na imagem da figura 3.1.

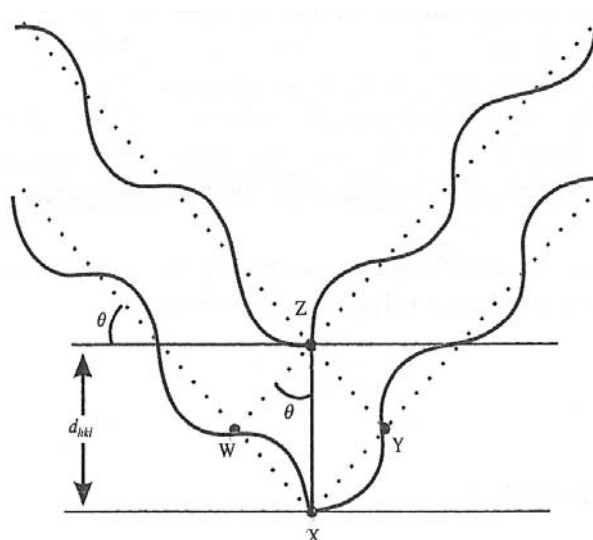


Figura 3.1 - Dispersão dos raios X em dois planos paralelos (adaptado de Dann, 2000)

A dispersão do feixe de raios X incidente nos pontos X e Z, de planos vizinhos, produz uma difração em fase, interferência construtiva, se a distância adicional percorrida pelo fóton que passa por X (percurso de W para X e X para Y) corresponder a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta distância adicional, percorrida pelo fóton emitido, está relacionada com a distância entre os planos atômicos hkl da rede cristalina, d_{hkl} , e com o ângulo de incidência do feixe de raios X, θ , e pode ser relacionada com o comprimento de onda do feixe da radiação incidente, λ , através da equação 3.10 que traduz a lei de Bragg:

$$WX + XY = 2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (3.10)$$

Ao submeter uma amostra cristalina a raios X de um determinado c.d.o. obtém-se um diagrama com a intensidade da radiação difratada, em função do ângulo de incidência. Através dos máximos de difração, e aplicando a lei de Bragg, é possível calcular o conjunto de distâncias entre os planos cristalinos, característicos de cada substância, bem como os parâmetros de malha.

Esta técnica é referenciada pela rara ambiguidade na identificação de substâncias cristalinas, devido ao facto de cada sólido cristalino possuir o seu difratograma de raios X característico, como se de uma “impressão digital” se tratasse. Tendo em conta, essa particularidade, criaram-se bases de dados com os difratogramas dos sólidos cristalinos conhecidos, tornando possível a identificação fácil e precisa desses mesmos.

A técnica de DRX de pós foi utilizada para a monitorização da evolução das reações de síntese e para a caracterização estrutural das amostras finais.

A identificação das fases cristalinas presentes nos óxidos sintetizados foi realizada através da comparação dos ângulos de Bragg obtidos com os valores de fases idênticas já reconhecidas e catalogadas nos ficheiros JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) (Anexo).

A determinação dos parâmetros de malha foi realizada através da indexação dos valores de 2θ dos picos de difração experimentais, obtidos para cada composto, recorrendo a um programa de indexação e refinamento, UnitCell (1997).

Através da análise por DRX é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos das amostras analisadas, d , recorrendo à equação de Scherrer, representada na equação 3.11.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.11)$$

Onde,

d → diâmetro médio das partículas

k → constante de proporcionalidade (0,9)

λ → comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å)

β → largura do pico a meia altura

θ → ângulo do pico

Para a realização deste cálculo utilizou-se a largura a meia altura e o ângulo do pico mais intenso de cada uma das amostras, convertendo as unidades destes de graus para radianos.

3.1.4.2 - Microscopia Eletrónica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrónica de transmissão (MET) consiste na transmissão de um feixe de eletrões, acelerado sobre vácuo, através de uma amostra e resulta da conversão do sinal provocado pela dispersão elástica e não elástica dos eletrões, ao interagir com esta, em imagens.

A preparação das amostras é de extrema importância para a microscopia eletrónica de transmissão, estas devem possuir uma espessura na ordem dos 2000 Å, para a obtenção de imagens com qualidade. As espessuras reduzidas são possíveis de obter através do recurso a algumas técnicas, incluindo, polimento mecânico, seccionamento da amostra com lâminas de diamante ultra finas e bombardeamento iónico.

Esta técnica permite a visualização direta de defeitos cristalinos e possui um intervalo de ampliação de 10-1000 Å.

No presente trabalho, para o estudo da morfologia e dimensão das partículas das amostras de perovesquites sintetizadas utilizou-se um microscópio eletrónico de transmissão Hitachi, modelo HT7700.

3.2 - Preparação e caracterização dos filmes fotocatalíticos

Os pós sintetizados foram imobilizados em substratos de espuma de níquel através do método “Slurry Paint” (Soares et al., 2012; Soares et al. 2013) tendo sido feita a sua caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varrimento.

3.2.1. Preparação dos filmes dos óxidos sintetizados

Como substrato dos filmes fotocatalíticos utilizou-se espuma de níquel (95%, Good Fellow), com 95 % de porosidade e dimensões de 3 cm por 3 cm, obtendo-se uma área geométrica superficial de 18 cm².

A imobilização dos pós dos óxidos no substrato foi feita pelo método “slurry paint” que consistiu na dispersão de aproximadamente 1 grama de cada composto num surfactante, Triton X-100 (Aldrich). De seguida, pincelou-se a dispersão obtida numa das faces da placa de espuma de níquel e submeteu-se esta a uma temperatura de 400 °C por cerca de 10 minutos, para eliminação do surfactante, repetindo-se este procedimento para a outra face da placa. No final das deposições realizou-se um tratamento térmico do filme durante 2 horas, virando este ao fim da primeira hora, sempre à temperatura de 400 °C.

A caracterização morfológica da superfície dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varrimento.

3.2.2. - Microscopia Eletrônica de Varrimento

A técnica de microscopia eletrônica de varrimento (MEV) consiste na utilização de um feixe de elétrões, finamente focado, para explorar a superfície de uma amostra, ponto por ponto de modo a produzir uma imagem. A imagem é produzida através da conversão do sinal dos elétrões, refletidos à superfície do material, em mudanças de brilho do monitor. Devido à origem do sinal ser superficial, a preparação da amostra não necessita de contemplar fatores como a espessura, no entanto, se o material a analisar não for condutor, será depositada uma fina camada de ouro ou grafite sobre esta, precedente à análise.

A análise por MEV permite um grande intervalo de ampliação, com resolução de imagem de 1 µm (100 Å) a 100 µm (10⁵ Å), permitindo um estudo detalhado da morfologia, textura, tamanho e detalhe das superfícies, incluindo os seus defeitos.

No presente trabalho, para a caracterização morfológica da superfície dos filmes preparados recorreu-se a um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi, modelo S-3400N.

3.3 - Ensaios de fotólise e fotocatalise do A07

Neste subcapítulo descrevem-se as condições dos ensaios de fotólise e fotocatalise do corante e o método utilizado na sua monitorização.

3.3.1 - Acid Orange 7

O composto escolhido para avaliar as propriedades fotocatalíticas das séries de óxidos de perovesquites sintetizadas foi o corante *Acid Orange 7* (A07). Trata-se de um corante ácido monoazo, possuindo um grupo azo ($R-N=N-R'$) na sua estrutura química, como é possível verificar na figura 3.2.

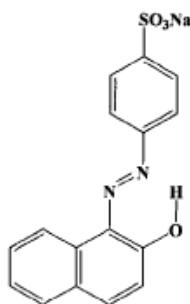


Figura 3.2 - Estrutura química do corante azo A07 (adaptado de Stylidi et al., 2004)

Para a monitorização da variação da concentração do corante ao longo do tempo nos ensaios de degradação, começou-se por realizar uma curva de calibração com padrões de A07 (Sigma), com concentrações entre os $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e os 25 mg L^{-1} , preparados por diluição de uma solução mãe de concentração superior. Cada padrão foi submetido a uma análise por espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), da qual se registaram três leituras da absorvência a 484 nm (c.d.o correspondente ao máximo de absorvência da molécula). A média dos valores de absorvência observados foram representados em função da respetiva concentração, obtendo-se o gráfico da figura 3.3.

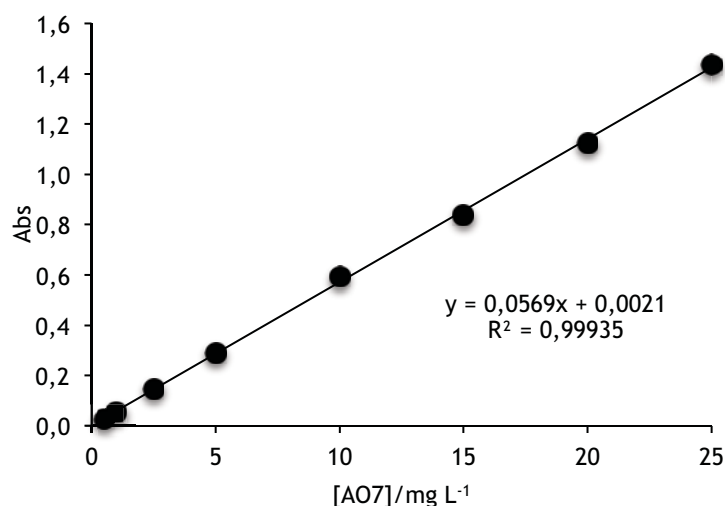


Figura 3.3 - Curva de calibração do corante AO7

A relação linear entre os dois parâmetros foi comprovada pelo valor do coeficiente de correlação $r^2 = 0,999$.

Na tabela 3.2 encontram-se os valores médios das três medidas de absorvência obtidas para cada padrão de AO7, utilizados na curva de calibração, e os respectivos desvios padrão calculados.

Tabela 3.2 - Valores da média das absorvências e dos respectivos desvios padrão para os padrões de AO7

| Concentração de AO7 / mg L ⁻¹ | Média das absorvências | Desvio Padrão |
|--|------------------------|---------------|
| 0,5 | 0,026 | 0,000 |
| 1,0 | 0,055 | 0,001 |
| 2,5 | 0,146 | 0,001 |
| 5,0 | 0,290 | 0,000 |
| 10,0 | 0,595 | 0,002 |
| 15,0 | 0,840 | 0,001 |
| 20,0 | 1,125 | 0,001 |
| 25,0 | 1,438 | 0,001 |

3.3.2 - Condições experimentais dos ensaios

Os ensaios de degradação fotocatalítica com os filmes de óxidos tipo perovskite foram realizados utilizando-se a montagem apresentada na figura 3.4. Esta montagem era constituída por uma célula fotocatalítica, com um filme de óxido e uma lâmpada de radiação ultravioleta mergulhada na solução, emitindo ao c.d.o. de 254 nm e com uma potência de 7 W, marca Philips, TUV ,PL-S. Entre o filme de óxido, com área imersa de 18 cm², e a lâmpada

manteve-se uma distância de 2 cm. Em cada ensaio utilizaram-se 200 mL de uma solução com 25 mg L⁻¹ de corante AO7.



Figura 3.4 - Montagem efetuada durante os ensaios de degradação fotocatalítica com os filmes de óxidos tipo perovesquite

Para cada filme realizaram-se ensaios em duplicado com duração de 5 horas com uma agitação constante de 100 rpm. Antes da hora considerada zero deixou-se cada filme em solução, sob agitação e sem ligar a lâmpada, durante pelo menos 1 hora, para assegurar que se atingia um equilíbrio de adsorção antes de se iniciar o ensaio de fotocatalise, sendo tal verificado por medidas de absorvência.

Para assegurar que a única radiação interveniente no processo de degradação era a proveniente da lâmpada, a montagem da figura 3.4 foi isolada de qualquer fonte luminosa adicional, sendo, para isso, colocada numa câmara escura.

Os ensaios de fotólise realizaram-se sob as mesmas condições e recorrendo ao mesmo esquema de montagem (figura 3.4), sendo a única exceção a ausência de filme fotocatalítico. Realizaram-se também ensaios com radiação e o substrato de espuma de níquel para se verificar se este possuía capacidade fotocatalítica possível de interferir com a dos óxidos.

3.3.3 - Monitorização dos ensaios

Os ensaios de degradação foram monitorizados em intervalos de uma hora, durante 5 horas, onde amostras de cerca de 3 mL de solução foram retiradas, com exceção dos ensaios realizados com o filme de $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_3$ onde o volume de amostra retirada foi de 2 mL.

A cada amostra foram realizadas análises espectrofotométricas de absorção na gama do ultravioleta-visível (UV-Vis).

Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta-Visível

A espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível utiliza a radiação eletromagnética da região do ultravioleta e visível. A absorção desta por parte de moléculas, átomos ou iões, está, normalmente, associada a transições eletrónicas ($\pi \rightarrow \pi^*$).

A quantidade de radiação absorvida, quando esta atravessa um meio absorvente, depende da concentração, do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e do percurso ótico da radiação. A relação entre a intensidade do feixe incidente e do feixe transmitido é dada pela lei de Beer (equação 3.12) que é também utilizada para a determinação de concentrações.

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon \cdot c \cdot b \quad (3.12)$$

Onde,

A → absorvência

I_0 → intensidade da radiação incidente a um dado comprimento de onda

I → intensidade transmitida pela amostra

b → percurso ótico (espessura da célula)

c → concentração da amostra

ϵ → absorvidade molar (constante que varia com a substância e com o c.d.o.)

Na execução desta técnica utilizou-se um espectrofotómetro da Shimadzu, modelo UV-1800, no qual a amostra sem diluição ou diluída duas vezes, foi introduzida numa célula de quartzo com percurso ótico de 1,0 cm. A esta fez-se incidir radiação no intervalo de c.d.o. dos 200 aos 800 nm, obtendo-se o respetivo espectro.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, apresentam-se os resultados da caracterização dos óxidos tipo perovésquite e dos respectivos filmes preparados, assim como da sua aplicação na degradação fotocatalítica do corante A07.

4.1 - Caracterização estrutural e morfológica dos óxidos tipo perovésquite

Após a obtenção dos óxidos pelo método cerâmico (via sólida), em que os rendimentos das sínteses efetuadas se situaram entre 96-98%, procedeu-se à caracterização dos pós obtidos.

Neste subcapítulo, são apresentados e analisados os resultados da caracterização estrutural e morfológica dos óxidos tipo perovésquite, séries $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, com $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$, e $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, com $x=0, 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$. A caracterização estrutural dos óxidos sintetizados foi concretizada através da técnica de difração de raios X e a caracterização morfológica dos pós através da microscopia eletrónica de transmissão.

Relativamente à caracterização estrutural, a indexação dos picos de difração, pertencentes à fase tipo perovésquite de todos os óxidos sintetizados, foi efetuada tendo por base a malha cúbica da perovésquite “mãe”, $SrTiO_3$ e recorrendo ao programa de indexação e refinamento UnitCell (1997). No Apêndice I, tabelas I.1 a I.9, encontram-se todos os valores de 2θ observados e calculados, os índices de Miller (h k l) correspondentes e as intensidades relativas de todos os picos de difração de cada composto.

4.1.1 - Série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$

Nesta secção, descrevem-se os resultados da caracterização estrutural e morfológica dos pós dos compostos da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, com $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$.

Para cada óxido sintetizado, calculou-se o fator de tolerância de Goldschmidt, t , recorrendo à equação 2.2, e considerando o valor de r_A como a média ponderada dos raios dos iões que ocupam a posição A, La^{3+} e Sr^{2+} (Jia et al., 2010). Os valores dos raios dos iões intervenientes foram retirados das tabelas de Shannon-Prewitt (Shannon, 1976) tendo em consideração as

coordenações XII, VI e VI das espécies A ($r_{La^{3+}} = 0,1500$ nm e $r_{Sr^{2+}} = 0,1580$ nm), B ($r_{Ti^{4+}} = 0,0745$ nm) e O ($r_{O^{2-}} = 0,1260$ nm), respectivamente, da estrutura geral ABO_3 . Os valores de t e r_A de toda a série encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores do r_A e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$

| x | r_A / nm | t |
|-----|------------|-------|
| 0 | 0,1580 | 1,002 |
| 0,1 | 0,1572 | 0,999 |
| 0,2 | 0,1564 | 0,996 |
| 0,3 | 0,1556 | 0,993 |
| 0,4 | 0,1548 | 0,990 |

Analisando os valores do fator de tolerância de Goldschmidt, presentes na tabela 4.1, verifica-se que todos se encontram dentro do intervalo de tolerância ($0,75 < t < 1$) para a formação da estrutura tipo perovskite. Os valores obtidos providenciam uma informação acerca da não ocorrência de distorções significativas na estrutura ideal e indicam a possibilidade da formação da estrutura tipo perovskite.

4.1.1.1 - Caracterização estrutural dos pós por Difração de Raios X

Na síntese desta série de óxidos, descrita na secção 3.1.2, realizaram-se dois aquecimentos da mistura sólida, o primeiro a 900 °C e o segundo a 1200 °C. Após cada um dos aquecimentos foi realizada uma análise por difração de raios X para monitorizar o progresso da reação e a formação do óxido final. Os difratogramas correspondentes encontram-se no Apêndice II, nas figuras II.1 a II.5. Analisando esse conjunto de figuras é possível constatar que toda a série exibe o mesmo comportamento, na medida que, do primeiro para o segundo aquecimento ocorre uma melhoria na definição dos picos correspondentes à(s) fase(s) dos óxidos sintetizados, mais visível por uma diminuição na largura das suas bases e no “ruído” da linha de base. Estas alterações refletem o aumento da cristalinidade dos óxidos com o decorrer do tempo de reação e após a aplicação de um segundo aquecimento a uma temperatura mais elevada. Compararam-se ainda os difratogramas das amostras finais, figura 4.1, com os dos reagentes La_2O_3 , $SrCO_3$ e TiO_2 , apresentados nas figuras III.1 a III.3 do Apêndice III, não se tendo verificado nenhuma correspondência entre eles. Como se usou um carbonato ($SrCO_3$), que após tratamento térmico poderá originar o respetivo óxido (SrO), fez-se também a comparação com o seu difratograma, existente na base de dados com as files PDF#06-0520 e PDF#48-1477 (Anexo), confirmando-se que nenhum pico pertencia a estas fases.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado através da equação de Scherrer (equação 3.11), recorrendo aos valores da largura a meia altura e do ângulo do pico mais intenso dos

difratogramas para cada um dos óxidos sintetizados. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores da dimensão média dos cristalitos para a série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$

| x | Dimensão média dos cristalitos / nm |
|-----|-------------------------------------|
| 0 | 62,06 |
| 0,1 | 65,21 |
| 0,2 | 39,14 |
| 0,3 | 46,07 |
| 0,4 | 53,05 |

Ao longo da série não é possível detetar um comportamento sequencial de diminuição ou aumento do raio com a introdução do ião dopante. No entanto, verifica-se que, com exceção da perovskite com $x=0,1$, as dimensões médias são menores do que a referente ao composto não dopado ($x=0$), encontrando-se os valores na ordem das dezenas de nanómetro. Estes valores estão de acordo com o observado nas micrografias obtidas por TEM, apresentadas em 4.1.1.2.

Na figura 4.1 encontram-se os difratogramas das amostras finais da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$.

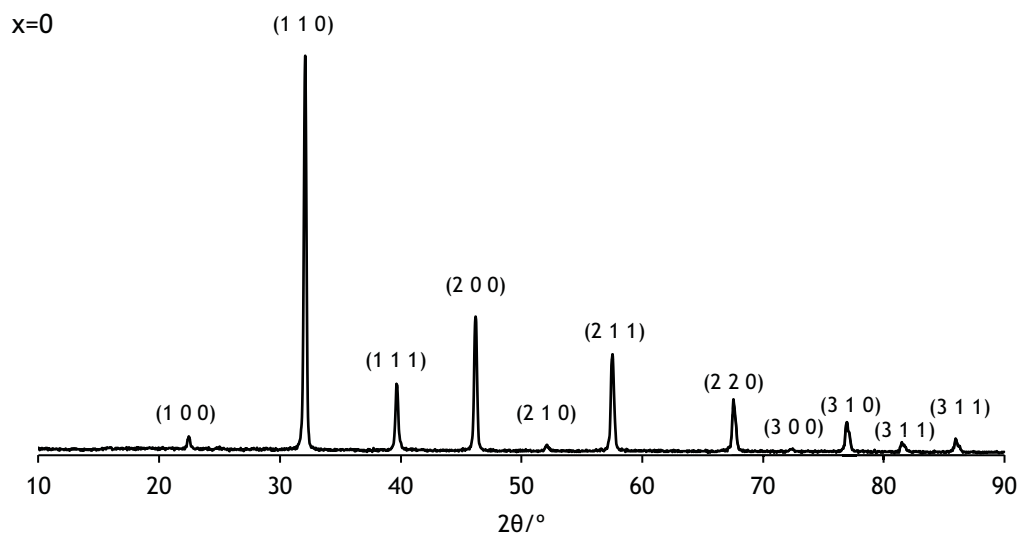


Figura 4.1 - Difratogramas de Raios X das amostras da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, com $x=0$

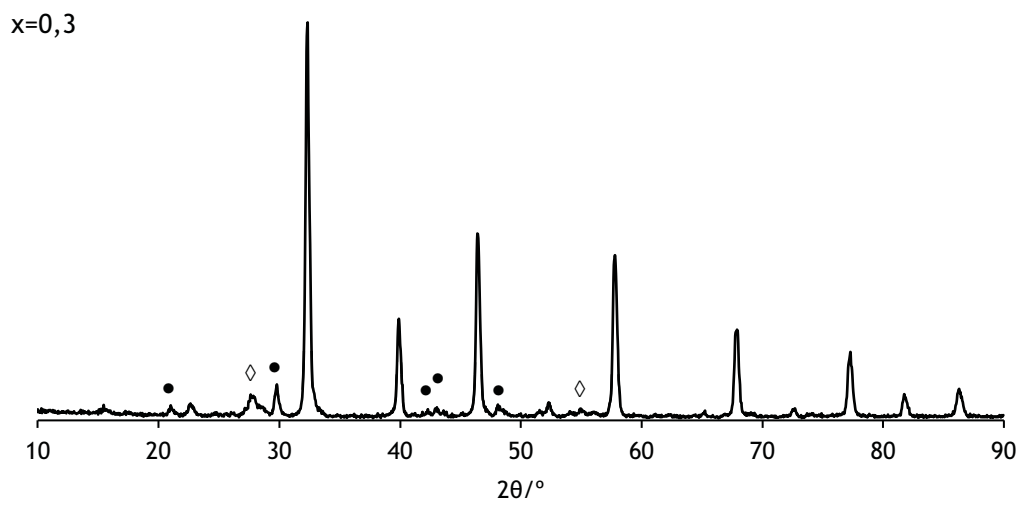
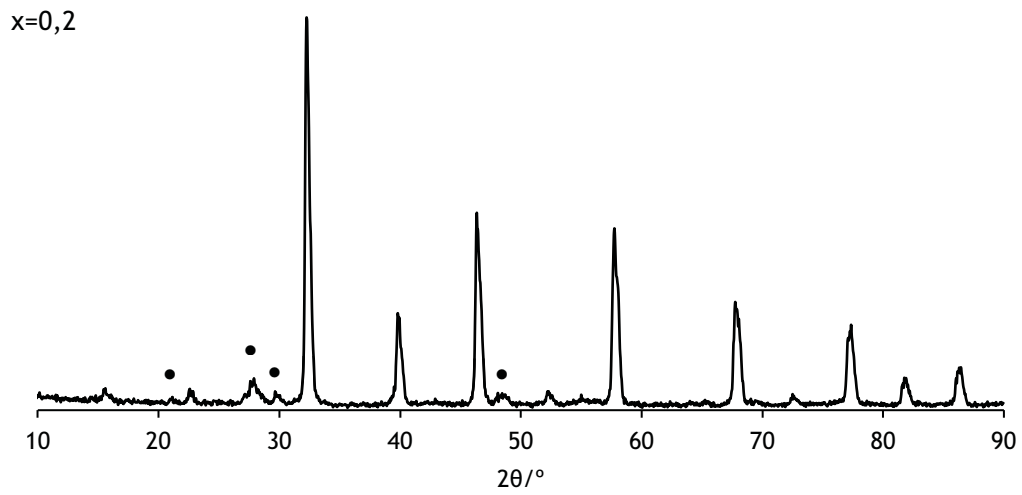
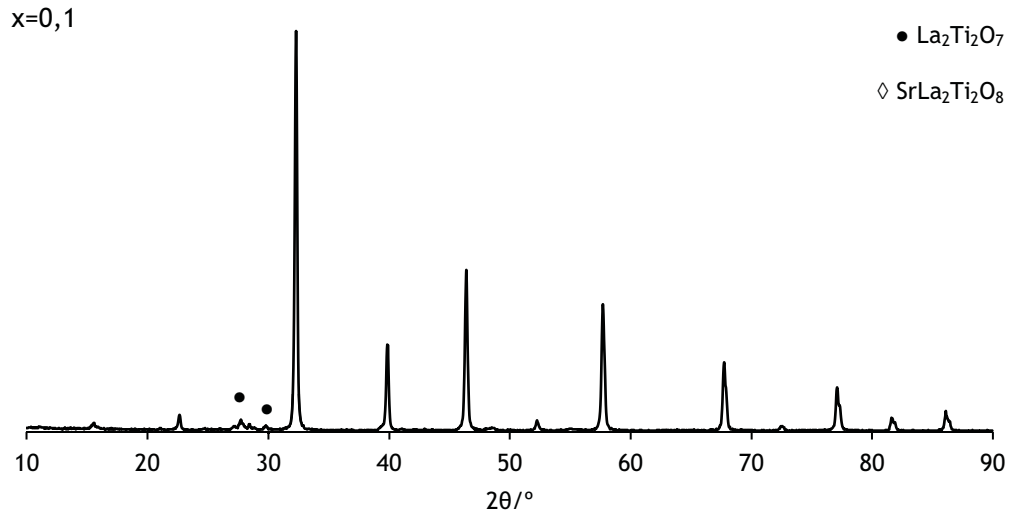


Figura 4.1 (continuação) - Difratomogramas de Raios X das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, com $x=0,1$ a $0,3$

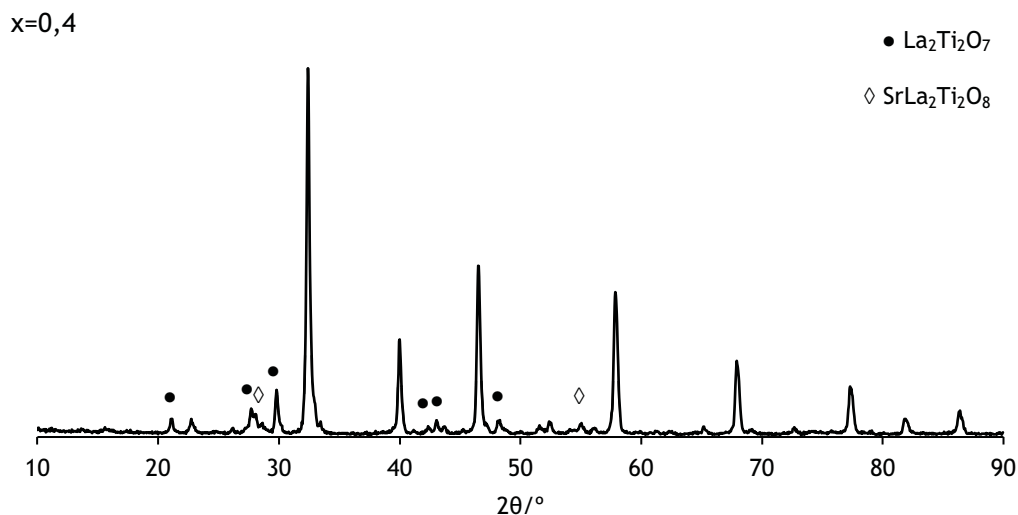


Figura 4.1 (continuação) - Difratomogramas de Raios X das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, com $x=0,4$

Analisando os difratogramas dos óxidos obtidos da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, figura 4.1, é possível constatar que apenas para $x=0$ se obteve uma fase única, sendo possível identificar uma ou mais fases secundárias para os outros valores de x . A fase comum e predominante, identificada em todas as amostras é a referente à malha cúbica da perovskite “mãe” SrTiO_3 . Comparando os difratogramas com o da file PDF#35-0734 (Anexo), referente SrTiO_3 , é possível verificar que os picos obtidos experimentalmente coincidem com os teóricos, encontrando-se os seus índices de Miller ($h\ k\ l$) identificados no difratograma referente ao SrTiO_3 , na figura 4.1, para $x=0$. As indexações, referentes a todos os óxidos desta série, foram realizadas de acordo com os índices de Miller e ângulos de Bragg desta malha cúbica e encontram-se nas tabelas I.1 a I.5 no Apêndice I, tal como os valores de 2θ observados e calculados e as intensidades relativas observadas.

Para óxidos $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{TiO}_3$ detetaram-se duas fases distintas, uma predominante, referente à malha cúbica da perovskite “mãe” e uma vestigial, secundária, referente à malha monoclinica do $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, file PDF#28-0517 (Anexo). Para o $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{TiO}_3$ e o $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$, detetaram-se não só as mesmas duas fases mas uma terceira fase vestigial, figura 4.1, correspondente ao composto $\text{SrLa}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$, file PDF#36-0211 (Anexo), de estrutura desconhecida. Em estudos realizados por Hashimoto e colaboradores (2005) para esta série, mesmo recorrendo a temperaturas de síntese mais elevadas (até 1650 °C), foram igualmente identificadas estas 2 fases extra, numa forma vestigial.

Através da análise dos difratogramas da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ é possível concluir que o aumento do conteúdo do íon dopante está diretamente relacionado com o aparecimento de outras fases, verificando-se um aumento no número e intensidade dos picos correspondentes a essas fases secundárias, podendo indicar uma limitação de solubilidade à temperatura de síntese usada. Os valores do parâmetro de malha e do volume da célula unitária da fase predominante para esta série, obtidos através do programa UnitCell, encontram-se na tabela

4.3. Ao longo da série, verifica-se uma ligeira diminuição do valor do parâmetro de malha. Este comportamento não está de acordo com a lei de Vegard para o SrTiO_3 e o LaTiO_3 (Hashimoto et al., 2005). Segunda esta lei, os valores de a deveriam aumentar com a quantidade de dopante introduzido, variando entre os valores de a do SrTiO_3 , 0,3905 nm (PDF#35-0734), e do LaTiO_3 , 0,3920 nm (PDF#75-0267). Hashimoto e colaboradores (2005), reportaram que os valores das temperaturas, utilizadas na síntese desta série de óxidos, influenciam a tendência da variação do parâmetro de malha, descrevendo que sínteses a temperaturas inferiores a 1200 °C podem originar compostos ricos em oxigênio, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ ($\delta > 0$), ou com estequiometrias completamente diferentes, como $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$, observando-se neste último uma diminuição do parâmetro de malha com o aumento do valor de x .

Tabela 4.3 - Valores do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ indexada na malha cúbica da perovskite “mãe” SrTiO_3

| x | a / nm | V / nm^3 |
|-----|-----------------|-------------------|
| 0 | 0,39179 | 0,06014 |
| 0,1 | 0,39099 | 0,05977 |
| 0,2 | 0,39037 | 0,05949 |
| 0,3 | 0,39035 | 0,05948 |
| 0,4 | 0,39010 | 0,05936 |

4.1.1.2 - Caracterização morfológica dos pós por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Nas figuras 4.2 a 4.6 encontram-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos pós da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, com $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$.

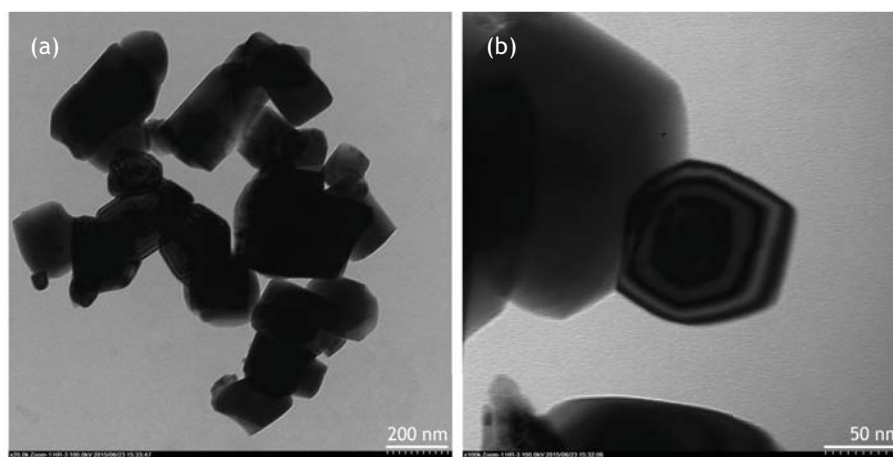


Figura 4.2 - Micrografias dos pós de SrTiO_3 com ampliações de (a) 20000 \times e (b) 100000 \times

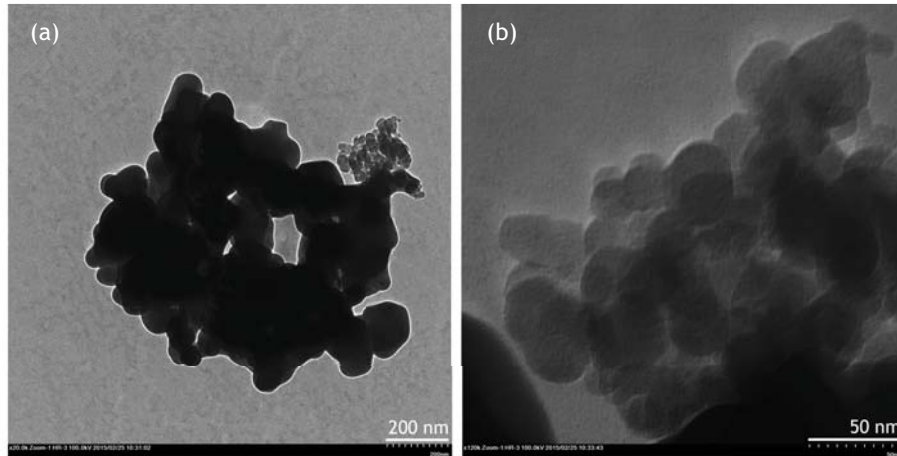


Figura 4.3 - Micrografias dos pós de Sr_{0,9}La_{0,1}TiO₃ com ampliações de (a) 20000× e (b) 120000×

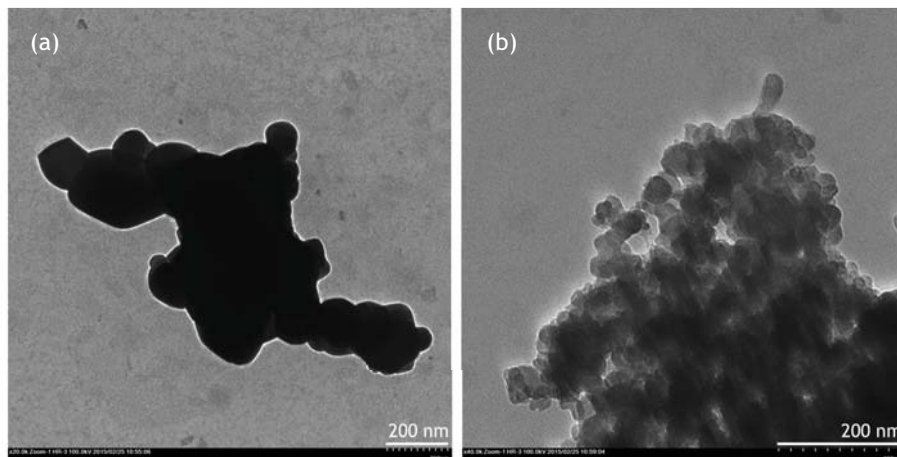


Figura 4.4 - Micrografias dos pós de Sr_{0,8}La_{0,2}TiO₃ com ampliações de (a) 20000× e (b) 40000×

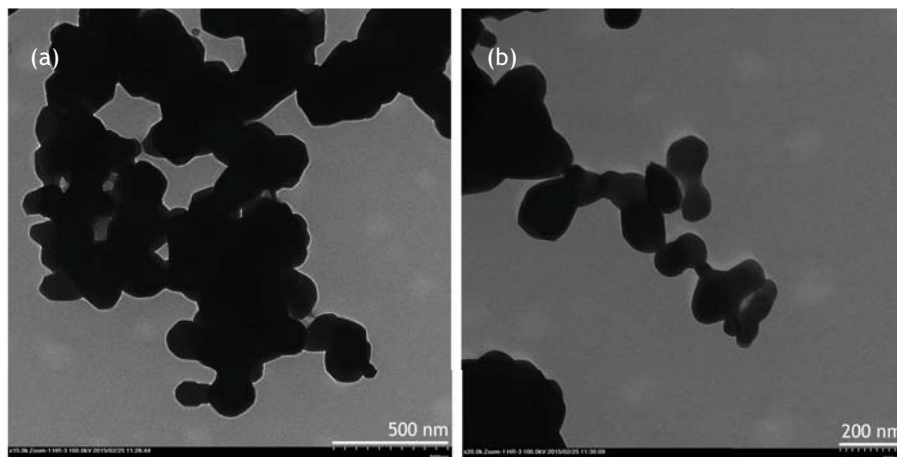


Figura 4.5 - Micrografias dos pós de Sr_{0,7}La_{0,3}TiO₃ com ampliações de (a) 15000× e (b) 20000×

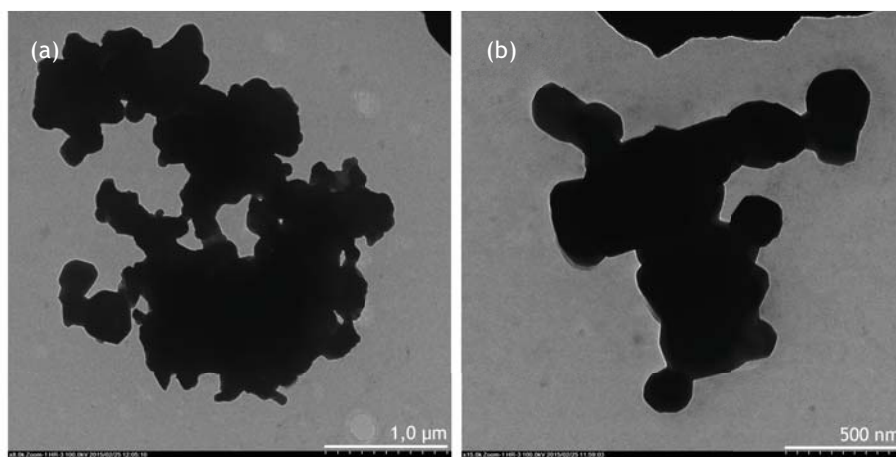


Figura 4.6 - Micrografias dos pós de $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$ com ampliações de (a) 8000 \times e (b) 15000 \times

Analisando as figuras 4.2 a 4.6 é possível verificar uma tendência geral destes pós para se agregarem. Previamente à execução das micrografias foram aplicados diversos procedimentos na tentativa de dispersar os pós, recorrendo-se tanto a água como etanol, e aumentando o tempo em que as suspensões dos cristais agregados foram submetidas a ultrassons. No entanto, nenhum dos métodos aplicados originou resultados positivos, como é possível constatar através do aspeto geral das micrografias. Esta limitação não permite a obtenção de imagens com partículas isoladas nem a determinação das suas dimensões. Sendo assim, a análise efetuada terá em consideração a espécie de grão observado em todas as micrografias, não sendo possível afirmar se este corresponde a partículas isoladas ou a agregados de partículas mais pequenas.

Através de uma análise geral é visível a predominância de formas oval e circular do grão, com exceção do SrTiO_3 , figura 4.2, onde a percepção de existência de arestas parece mais visível. Para os dois óxidos com $x=0,1$ e $0,2$, figuras 4.3 e 4.4, respetivamente, foi possível obter micrografias com grande ampliação e definição, sendo estas, possivelmente, as micrografias que melhor permitem visualizar as partículas dos óxidos. Analisando as figuras 4.3 (b) e 4.4 (b) identificam-se partículas com dimensões na ordem de grandeza das dezenas de nanómetros, superiores a 20 nm. Para os restantes compostos, $x=0,3$ e $x=0,4$, não foi possível obter micrografias com ampliação e definição tão grandes, encontrando-se partículas com dimensões na ordem das poucas centenas de nanómetro. Quando se efetuou o cálculo do tamanho médio dos cristalitos os resultados obtidos encontravam-se entre as dezenas de nanómetros, correspondentes à situação observada para as micrografias de maior ampliação. No entanto, é necessário ter em consideração que uma partícula observada pode ser constituída por um ou mais cristalitos e que embora o tamanho médio dos cristalitos, muitas vezes, seja igual ao tamanho das partículas observadas, existem exceções.

4.1.1.3 - Caracterização morfológica dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varrimento

Na figura 4.7 encontram-se as imagens obtidas, por microscopia eletrônica de varrimento, do substrato de níquel e dos filmes da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

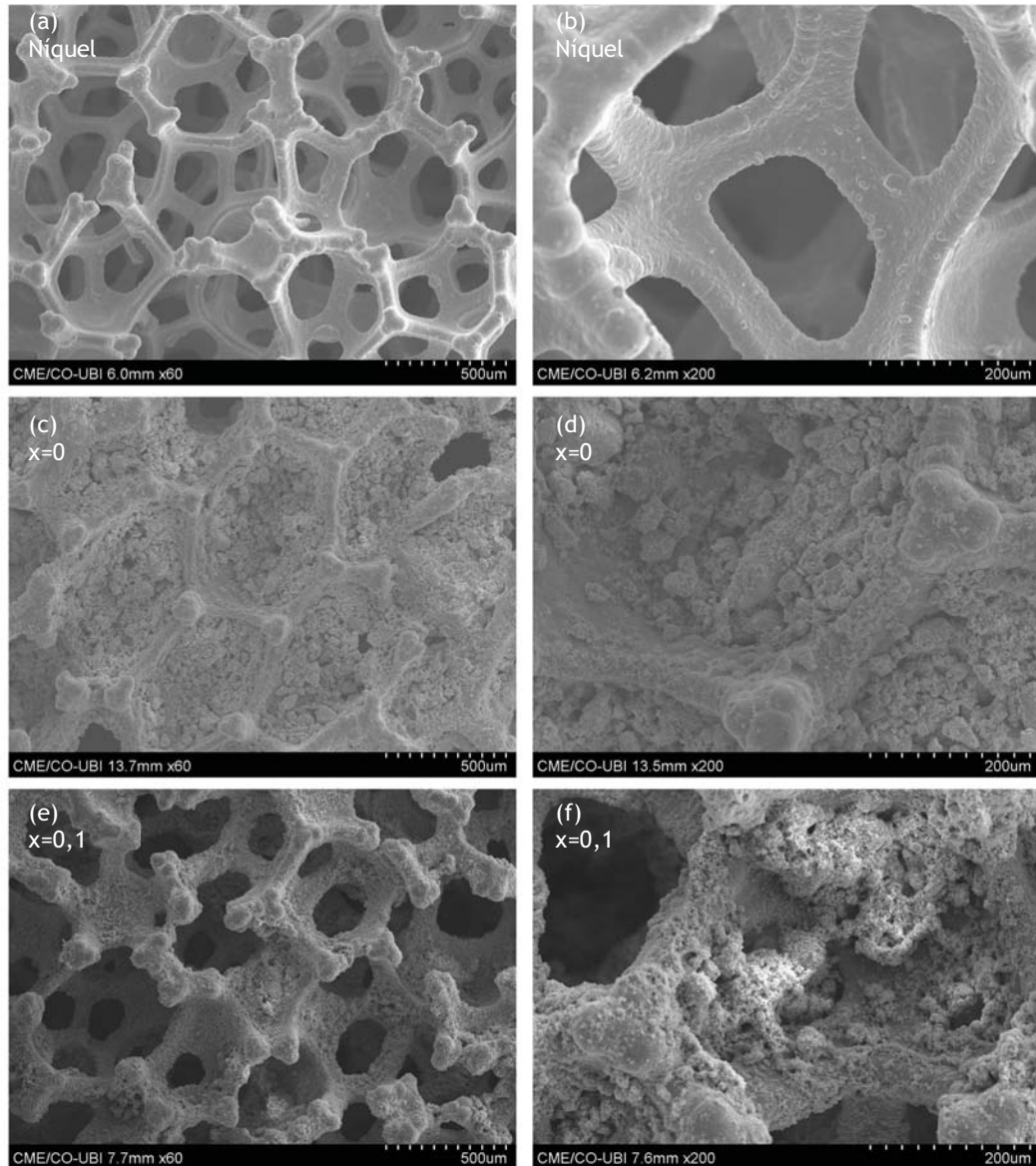


Figura 4.7 - Micrografias do substrato de níquel, (a) e (b), e dos filmes de SrTiO_3 , (c) e (d) e $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$, (e) e (f), com ampliações de 60 \times na coluna da esquerda e 200 \times na coluna da direita

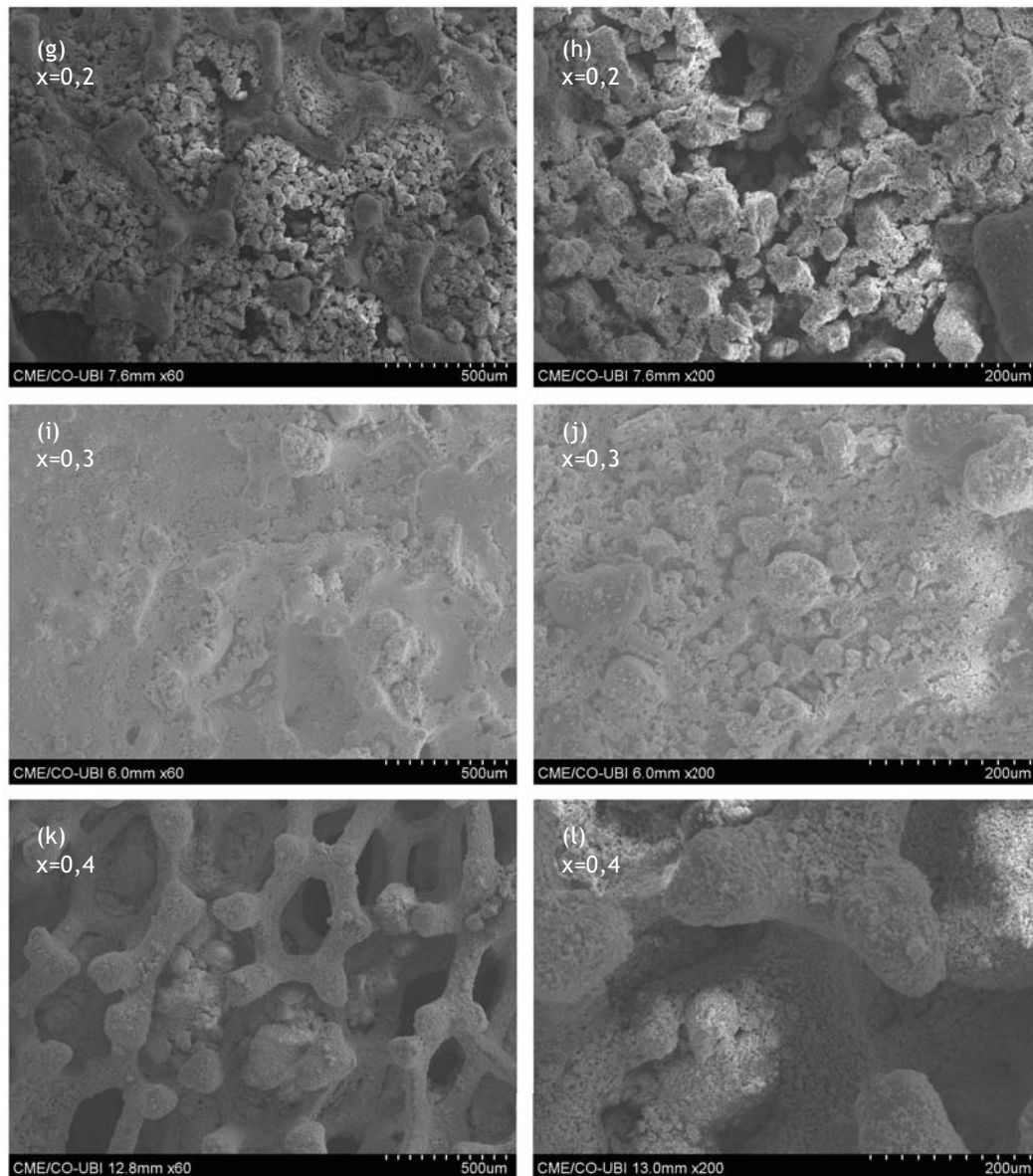


Figura 4.7 (continuação) - Micrografias dos filmes de $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{TiO}_3$, (g) e (h), $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{TiO}_3$, (i) e (j) e $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$, (k) e (l), com ampliações de 60× na coluna da esquerda e 200× na coluna da direita

As micrografias referentes ao substrato de níquel, figura 4.7 (a) e (b), mostram um tamanho de poro homogêneo, com cerca de 200 μm . Considerando que os pós desta série possuem dimensões muito inferiores às dos poros do substrato, como foi constatado na análise das micrografias obtidas por MET, a espuma de níquel apresenta-se como um bom suporte para a sua deposição.

Analisando as micrografias referentes aos filmes de perovskites obtidos, figura 4.1 (c) a (l), verifica-se que os suportes de espuma de níquel se encontram revestidos pelos óxidos e, em certos casos, como se pode observar na figura 4.7 (g) a (j), completamente colmatados com os pós. Sendo assim, é correto afirmar que o método “slurry paint”, aplicado na preparação destes filmes, atingiu o objetivo principal de imobilizar os óxidos na superfície do substrato.

4.1.2 - Série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$

Nesta secção, descrevem-se os resultados da caracterização estrutural e morfológica da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, com $x = 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$. Como os resultados para o $x=0$ desta série coincidem com os de $x=0$ da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, e já foram descritos e analisados na secção anterior, não serão repetidos nesta secção, sendo apenas referenciados valores para comparação.

Para os compostos sintetizados procedeu-se ao cálculo do valor do fator de tolerância de Goldschmidt seguindo o mesmo método descrito no ponto 4.1.1.1, referente à série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, com a exceção da coordenação dos iões na posição A. No caso do catião Bi^{3+} não se encontra informação acerca do seu raio iónico para coordenação XII nas tabelas de Shannon-Prewitt (1976). Assim, foram utilizados os valores correspondentes à maior coordenação imediatamente abaixo de XII, que para o caso deste ião é VIII (Silveira et al., 2010). O cálculo de r_A , foi executado recorrendo aos raios iónicos de Bi^{3+} ($r = 0,1310$ nm) e Sr^{2+} ($r = 0,1400$ nm) para coordenação VIII. Os valores calculados encontram-se na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Valores do r_A e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$

| x | r_A / nm | t |
|------|------------|-------|
| 0,05 | 0,1396 | 0,937 |
| 0,1 | 0,1391 | 0,935 |
| 0,2 | 0,1382 | 0,932 |
| 0,3 | 0,1373 | 0,929 |

Analisando os valores do fator de tolerância de Goldschmidt, presentes na tabela 4.4, verifica-se que todos se encontram dentro do intervalo de tolerância. Estes valores indicam a não ocorrência de distorções significativas na estrutura, aquando da dopagem do $SrTiO_3$ com o bismuto, e indicam a possibilidade da formação da estrutura tipo perovskite.

4.1.2.1 - Caracterização estrutural dos pós por Difração de Raios X

Na síntese da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, descrita na secção 3.1.3, realizaram-se dois aquecimentos da mistura sólida, ambos à temperatura de 750 °C, sendo realizada uma análise de difração de raios X após cada aquecimento para monitorizar o progresso da reacção e a formação do óxido final. Os difratogramas correspondentes encontram-se no Apêndice II, nas figuras II.6 a II.9. Esta série exhibe um comportamento idêntico ao da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, i.e., do primeiro para o segundo aquecimento verifica-se sempre uma melhoria na definição dos picos correspondentes à(s) fase(s) dos óxidos sintetizados, uma diminuição na largura das suas bases e no “ruído” da linha de base. Estas alterações indicam o aumento da cristalinidade dos óxidos ao longo do tempo de reacção. Nos difratogramas da figura 4.8, referentes aos compostos finais, é possível confirmar a ausência de qualquer pico correspondente aos

reagentes Bi_2O_3 , SrCO_3 e TiO_2 , cujos difratogramas se encontram, respectivamente, nas figuras III.4, III.2 e III.3 do Apêndice III, e ao óxido SrO , PDF#06-0520 e PDF#48-1477 (Anexo).

Calculou-se o tamanho médio dos cristalitos através da equação de Scherrer (equação 3.11), utilizando os valores da largura a meia altura e do ângulo do pico mais intenso dos difratogramas dos óxidos sintetizados. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.5. Apesar de não ser possível detetar uma sequência nos resultados obtidos, verifica-se que os valores referentes aos compostos com $x \geq 0,05$ apresentam valores inferiores ao obtido para o SrTiO_3 , embora sejam todos da mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.5 - Valores da dimensão média dos cristalitos para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

| x | Dimensão média dos cristalitos / nm |
|------|-------------------------------------|
| 0 | 62,06 |
| 0,05 | 56,75 |
| 0,1 | 58,40 |
| 0,2 | 53,74 |
| 0,3 | 53,08 |

Na figura 4.8 encontram-se os difratogramas das amostras finais da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, para $x=0,05$, 0,1, 0,2 e 0,3.

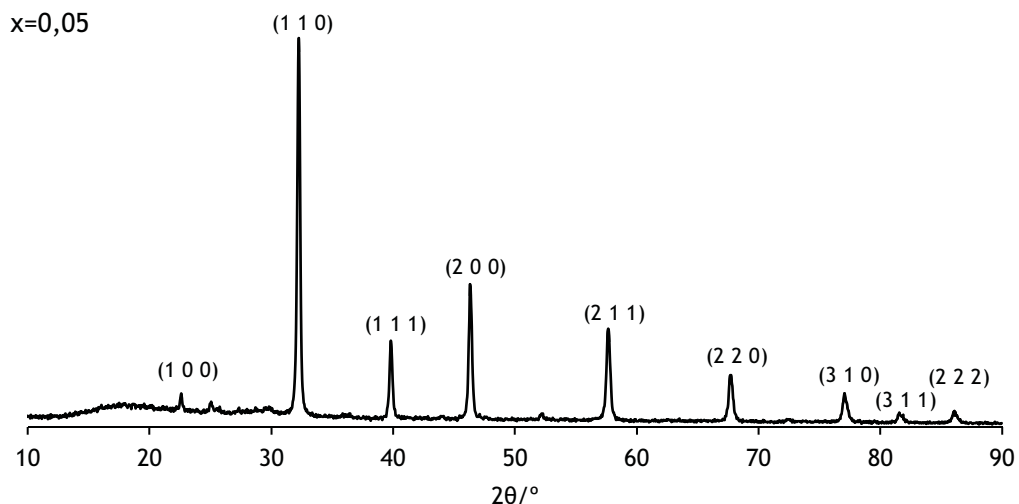


Figura 4.8 - Difratogramas de Raios X das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com $x=0,05$

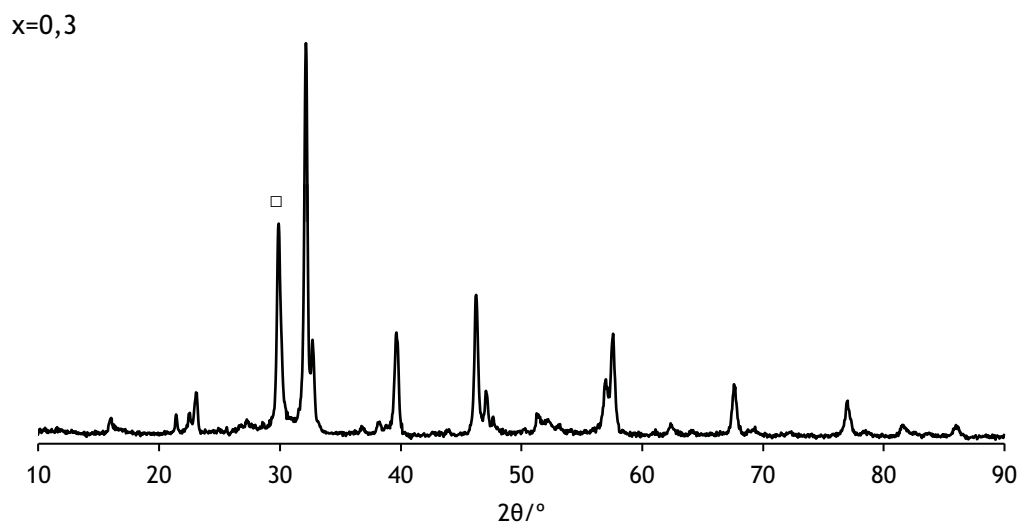
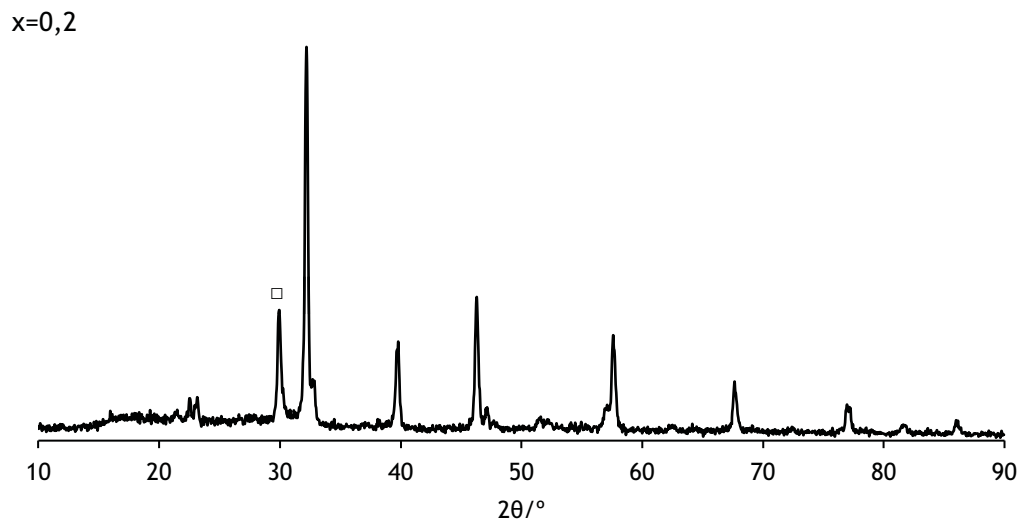
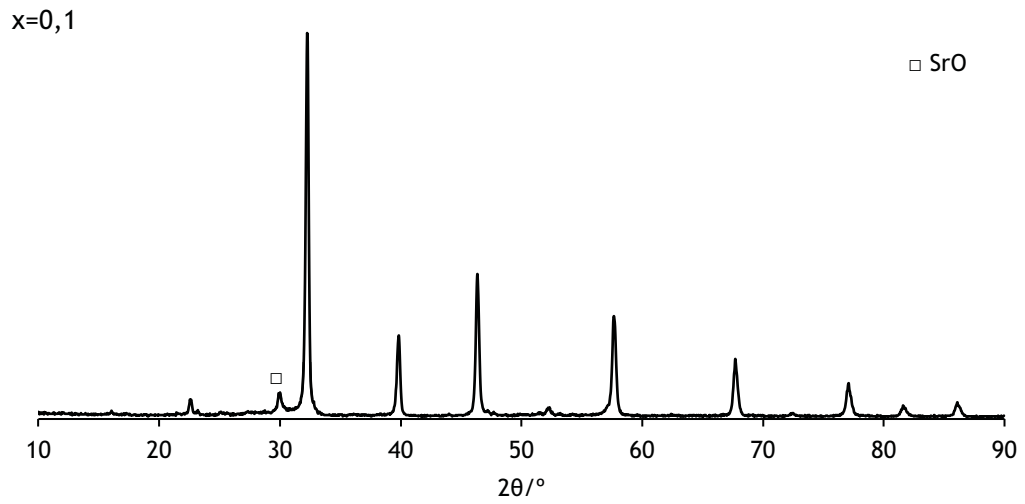


Figura 4.8 (continuação) - Difratogramas de Raios X das amostras da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, com $x = 0,1$ a $0,3$

Analisando os difratogramas da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ com $x=0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$, figura 4.8, é possível identificar a presença dos picos característicos da fase cúbica do $SrTiO_3$. Os picos experimentais coincidem com os teóricos, indicados na file PDF#35-0734 (Anexo), encontrando-se os índices de Miller (h k l) correspondentes identificados no difratograma referente ao $x=0,05$, figura 4.8. As indexações referentes a todos os óxidos desta série foram realizadas de acordo com os índices de Miller e ângulos de Bragg desta malha cúbica e encontram-se nas tabelas I.6 a I.9 no Apêndice I, tal como os valores de 2θ observados e calculados e as intensidades relativas observadas.

Para valores de $x \geq 0,1$, detetou-se um pico com valor de 2θ de $29,9^\circ$, que aumenta de intensidade com o aumento da quantidade de bismuto existente na rede cristalina. Este pico foi identificado como sendo da fase cúbica do SrO, por comparação com as files respetivas, PDF#06-0520 e PDF#48-1477 (Anexo), tendo este composto origem na decomposição térmica do carbonato de estrôncio utilizado como reagente.

Através da análise dos difratogramas da figura 4.8, é possível detetar outros picos extra com o aumento do teor do ião dopante. No entanto, não foi possível identificar as fases responsáveis pelo aparecimento destes picos extra, mesmo recorrendo à base de dados. Deteta-se apenas que estes picos extra aumentam em número, definição e intensidade com o aumento da quantidade de bismuto presente, indicando uma limitação de solubilidade.

Para esta série, os valores do parâmetro de malha e do volume da célula unitária, obtidos através do programa UnitCell, para a fase predominante, encontram-se na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ indexada na malha cúbica da perovskite “mãe” $SrTiO_3$

| x | a / nm | V / nm ³ |
|------|---------|---------------------|
| 0 | 0,39179 | 0,06014 |
| 0,05 | 0,39124 | 0,05989 |
| 0,1 | 0,39109 | 0,05982 |
| 0,2 | 0,39143 | 0,05997 |
| 0,3 | 0,39136 | 0,05994 |

A introdução do ião dopante não parece afetar o parâmetro de malha ao longo da série, mesmo considerando o seu valor até às centésimas de nanómetro, o que pode indicar uma limitação de solubilidade, verificada também pelo aumento do pico a $29,9^\circ$, referente ao SrO.

4.1.2.2 - Caracterização morfológica dos pós por Microscopia Electrónica de Transmissão

Nas figuras 4.9 a 4.12 encontram-se as imagens obtidas por microscopia eletrónica de transmissão dos pós da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, com $x=0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$.

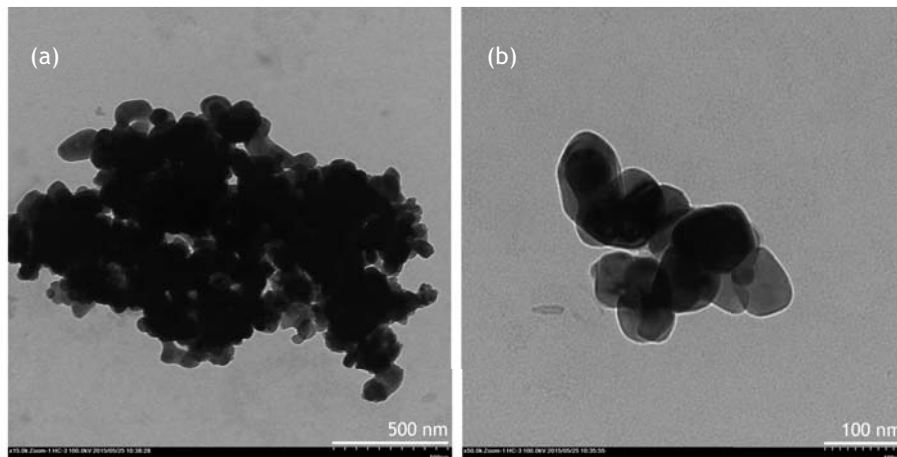


Figura 4.9 - Micrografias dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ com ampliações de (a) 15000 \times e (b) 50000 \times

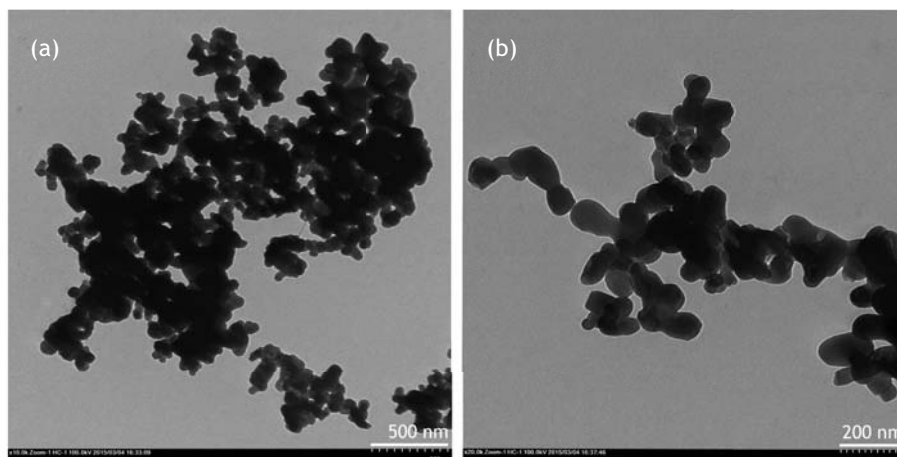


Figura 4.10 - Micrografias dos pós de $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ com ampliações de (a) 10000 \times e (b) 20000 \times

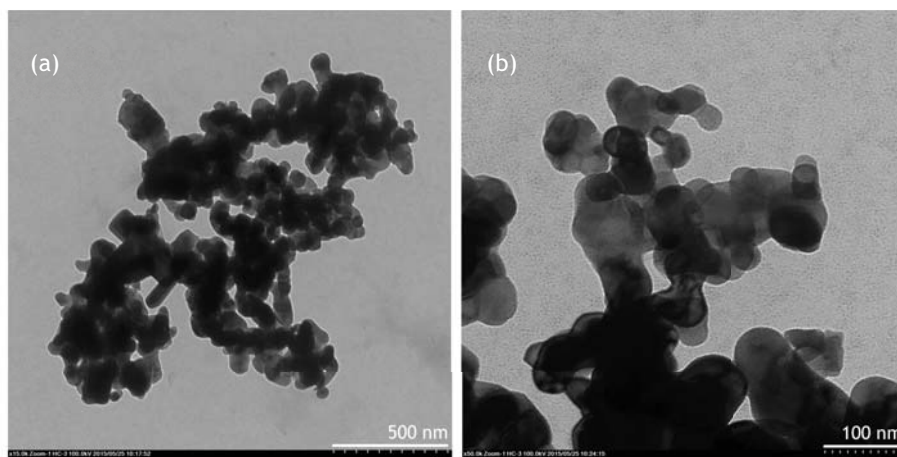


Figura 4.11 - Micrografias dos pós de $\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$ com ampliações de (a) 15000 \times e (b) 50000 \times

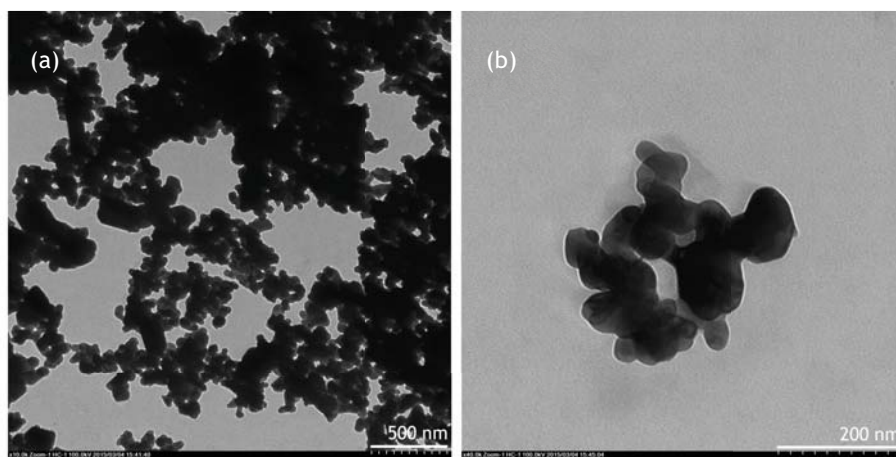


Figura 4.12 - Micrografias dos pós de $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$ com ampliações de (a) 10000 \times e (b) 40000 \times

Observando as figuras 4.9 a 4.12, verifica-se que os pós desta série apresentam a tendência para agregar, também observada para a série dopada com lantânio, não sendo possível proceder à separação total das partículas. As imagens revelam uma morfologia oval ou circular de aspeto geral uniforme. Os grãos observados apresentam um tamanho médio estimado inferior a 100 nm, não sendo possível identificar uma correlação direta entre o teor de dopante na estrutura e o seu tamanho médio. Os valores obtidos para o tamanho médio das partículas são superiores aos obtidos para tamanho médio dos cristalitos, que é da ordem dos 50 nm, o que está de acordo com o raciocínio de que as partículas observadas podem ser constituídas por mais do que um cristalito e com a observação experimental da tendência destes pós para agregarem. Estes resultados são concordantes com os obtidos para estes compostos, através dos respetivos difratogramas, recorrendo à da equação de Scherrer (equação 3.11).

4.1.2.3 - Caracterização morfológica dos filmes por Microscopia Eletrónica de Varrimento

Na figura 4.13 encontram-se as imagens obtidas, por microscopia eletrónica de varrimento, do substrato de níquel e dos filmes da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com $x=0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$, após a sua preparação.

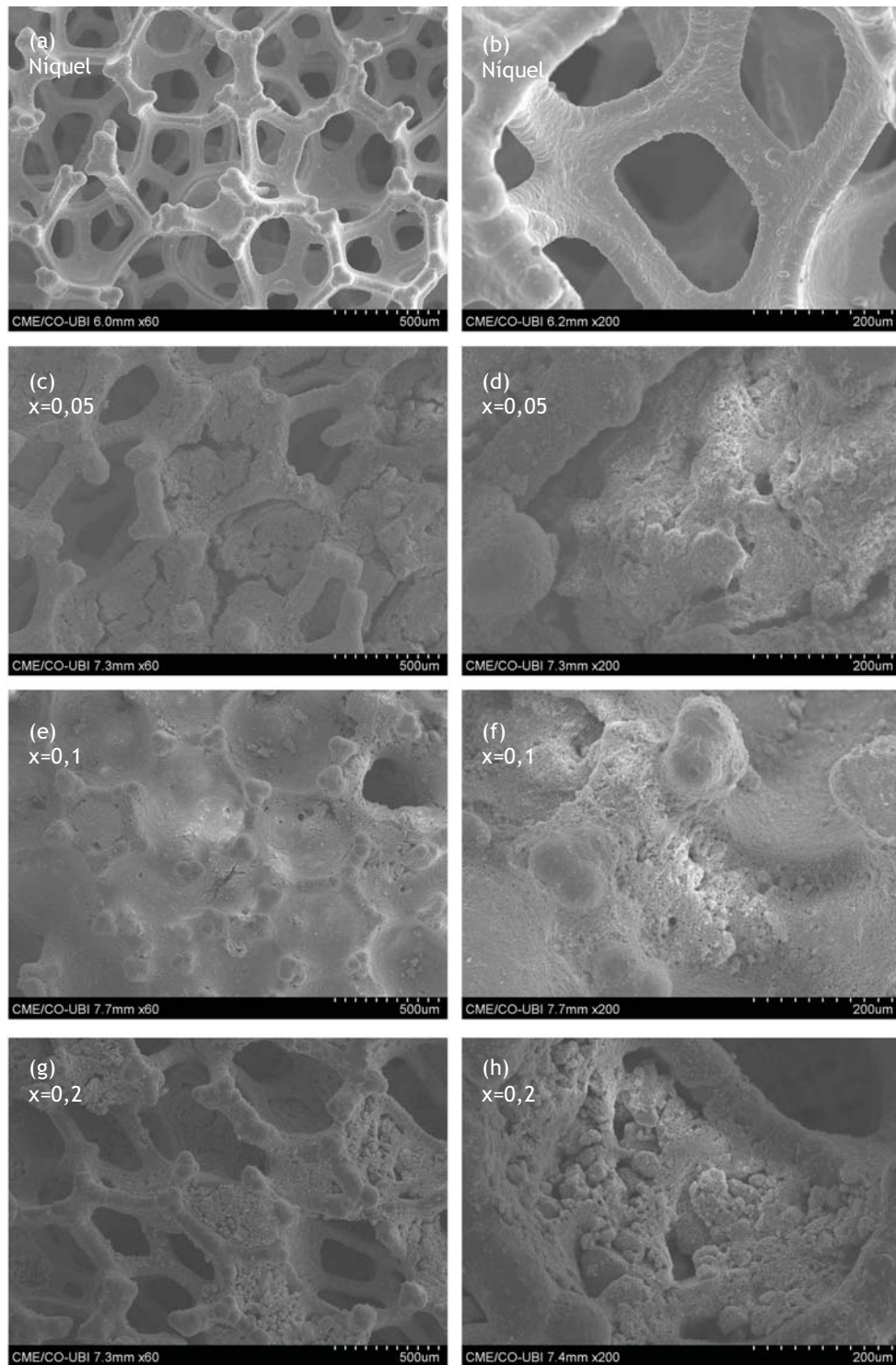


Figura 4.13 - Micrografias do substrato de níquel, (a) e (b), e dos filmes de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, (c) e (d), $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$, (e) e (f), e $\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$, (g) e (h), com ampliações de 60 \times na coluna da esquerda e 200 \times na coluna da direita

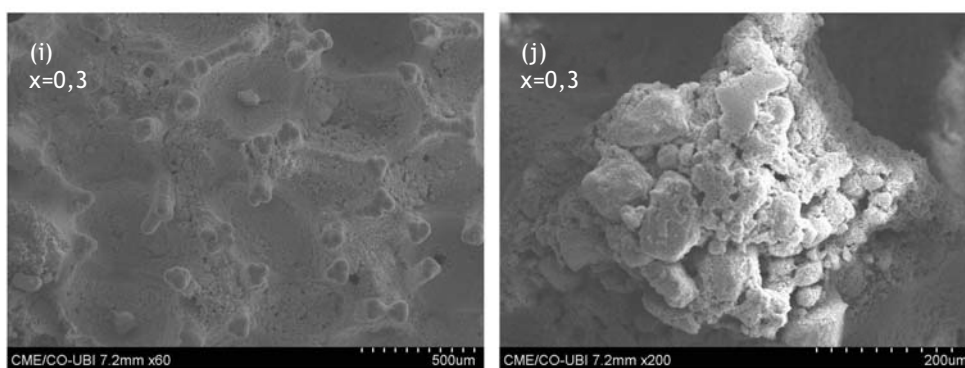


Figura 4.13 (continuação) - Micrografias do filme de $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$, (i) e (j), com ampliações de 60× e 200×, respetivamente

Tal como foi observado para a série de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, submetida ao mesmo processo, também o tamanho do grão dos óxidos desta série é inferior ao tamanho do poro da espuma de níquel, utilizada como substrato neste método de imobilização dos pós. Este último possui um tamanho médio de poro de aproximadamente 200 nm, quando os pós da série possuem dimensões inferiores a 100 nm.

Analisando as micrografias dos filmes após deposição dos pós, figura 4.13 (c) a (j), verifica-se que o substrato não se encontra apenas revestido pelos óxidos, mas completamente colmatado por estes. Sendo assim, é correto afirmar que o método “slurry paint”, aplicado na preparação destes filmes, atingiu o objetivo principal de imobilizar os óxidos no substrato. No entanto, devido à elevada colmatação dos poros, a área superficial destes filmes não será muito mais elevada do que seria se a deposição ocorresse apenas à superfície do metal.

4.2 - Ensaios de fotólise e fotocatalise

Neste subcapítulo descrevem-se os resultados obtidos através da monitorização dos ensaios de degradação do corante A07 por reações de fotólise e fotocatalise com os filmes das séries $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (com $x=0, 0,1, 0,2$ e $0,4$) e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ (com $x=0, 0,05, 0,1$ e $0,3$) e com o substrato de espuma de níquel.

Para monitorizar os ensaios realizaram-se análises por espectrofotometria de absorção no UV-Vis a cada amostra retirada ao longo do tempo.

4.2.1 - Ensaios de fotólise

Foram realizados dois ensaios de fotólise com a lâmpada de radiação UV durante 5 horas. A execução em duplicado dos ensaios tem como objetivo a avaliação da reprodutibilidade dos resultados. Na figura 4.14 estão representados os espectros de UV-Visível obtidos ao longo do tempo para os dois ensaios efetuados.

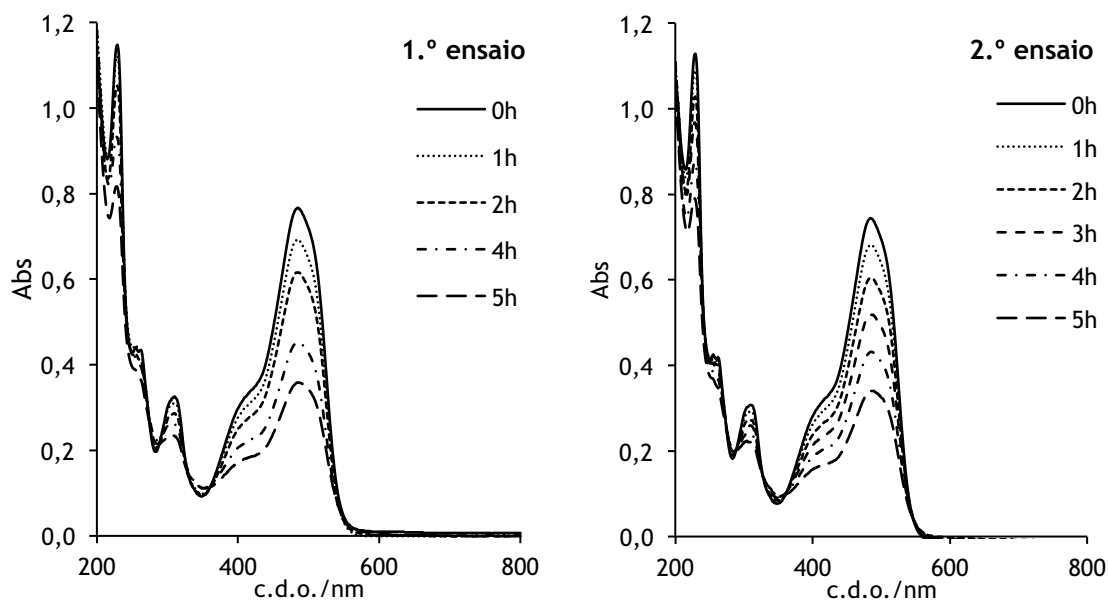


Figura 4.14 - Variação da absorvência durante o 1.º e 2.º ensaios de fotólise da solução de A07 25 mg L⁻¹

Através da análise dos espectros de absorção correspondentes à solução inicial (0 horas), é possível observar que o corante A07 apresenta duas bandas de absorção principais características, uma com máximo a 484 nm e outra, de menor intensidade, a 310 nm. Estas duas bandas características são consequência da estrutura molecular do corante. A banda a 310 nm, região do ultravioleta, pode ser atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos. A banda a 484 nm encontra-se na região do visível e resulta da interação das ligações duplas conjugadas que existem na molécula, incluindo a ligação azo, que constituem o grupo cromóforo responsável pela coloração laranja do A07. Através da análise do mesmo espectro é ainda possível identificar a presença de um ombro, na banda de absorção, a aproximadamente 430 nm. A existência desse ombro tem origem no comportamento da molécula em solução (Stylidi et al., 2003; Pacheco, 2006). Em solução aquosa o A07 encontra-se em equilíbrio entre duas formas tautoméricas, azo e hidrazo, representadas na figura 4.15. A banda de absorção a 484 nm corresponde à presença da forma hidrazo, enquanto, que o ombro a 430 nm corresponde à presença da forma azo.

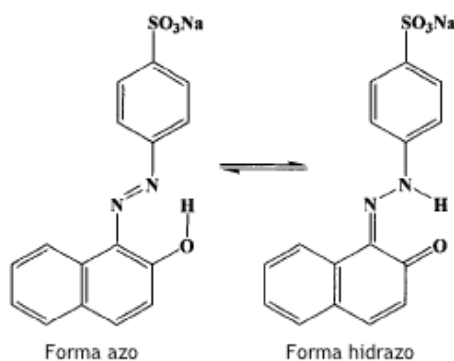


Figura 4.15 - Formas tautoméricas do A07 em solução aquosa (adaptado de Stylidi et al., 2003)

Através da variação dos valores de absorvência, correspondentes às bandas a 310 nm e a 484 nm, ao longo das 5 horas de ensaio, foi possível monitorizar a degradação do AO7 pelo processo de fotólise aplicado. Na figura 4.16 encontra-se a representação dessa mesma variação em valores relativos de absorvência, em função do tempo, para uma melhor comparação de resultados.

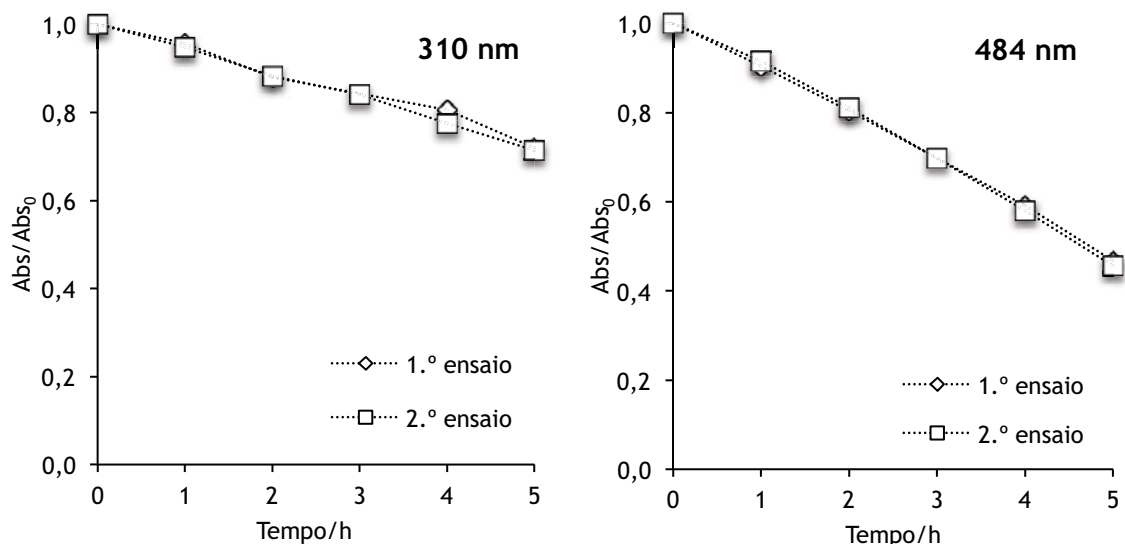


Figura 4.16 - Variação da absorvência relativa durante o 1.º e 2.º ensaios de fotólise da solução de AO7 25 mg L⁻¹ para os c.d.o. de 310 nm e 484 nm

Como é possível verificar, ocorre uma diminuição mais acentuada dos valores relativos de absorvência para o c.d.o. de 484 nm, em comparação com o decaimento a 310 nm, que poderá estar relacionada com uma quebra mais rápida das ligações N=N e/ou C=N do que a abertura dos anéis aromáticos. A quebra das ligações N=N e/ou C=N destrói o grupo cromóforo resultando na diminuição da intensidade da cor, observada ao longo do ensaio. No entanto, não se obteve a descoloração completa da solução, sendo que a remoção a 484 nm apenas atingiu o valor médio de remoção de 54 %, ao fim das 5 horas.

Na figura 4.16 verifica-se a sobreposição dos valores dos dois ensaios realizados, sendo possível confirmar a reprodutibilidade deste tipo de ensaio de fotólise e a estabilidade da radiação da lâmpada utilizada. Os valores médios destes dois ensaios serão utilizados como comparação para os ensaios de fotocatalise, para tornar possível a identificação da contribuição fotocatalítica dos óxidos utilizados na degradação do corante AO7.

4.2.2 - Ensaios de fotocatalise

Nesta secção descrevem-se os resultados obtidos através da monitorização dos ensaios de degradação fotocatalítica do corante AO7 com o substrato níquel e com os filmes das séries Sr_{1-x}La_xTiO₃ (com x=0, 0,1, 0,2 e 0,4) e Sr_{1-x}Bi_xTiO₃ (com x=0, 0,05, 0,1 e 0,3).

4.2.2.1 - Substrato níquel

O substrato utilizado na preparação dos filmes foi a espuma de níquel, que devido à sua elevada porosidade permitiu a deposição dos pós na sua estrutura. No entanto, tendo em consideração que a superfície da placa de níquel pode não se encontrar totalmente revestida com o óxido, quer devido a uma deposição pouco eficaz quer da possível queda de alguns pós, realizou-se um ensaio de degradação com o substrato, para verificar a possibilidade de possuir atividade fotocatalítica.

Na figura 4.17, estão presentes os espectros de UV-Vis ao longo das 5 horas de ensaio. O espectro denominado por “inicial” é referente à solução inicial de AO7 que permaneceu em agitação constante e sem incidência de radiação durante uma hora, para contabilizar a possível ocorrência de adsorção do corante na superfície da placa. Ao fim dessa hora, foi retirada a amostra correspondente às 0 horas e ligada a lâmpada. Comparando o espectro referente à solução inicial com o obtido para a hora 0, verifica-se que estes se encontram totalmente sobrepostos, ou seja, não ocorreu adsorção da molécula de corante na superfície da espuma de níquel.

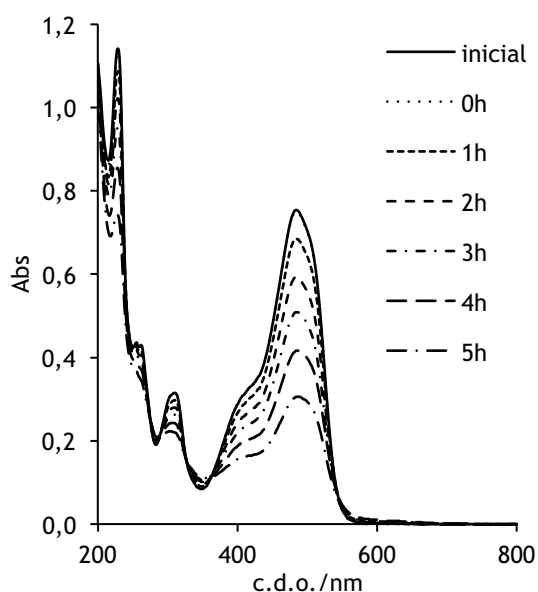


Figura 4.17 - Variação da absorvência durante o ensaio de degradação fotocatalítica do corante AO7 25 mg L⁻¹, com o substrato níquel

Na figura 4.18, encontra-se representada a variação dos valores relativos de Abs de um ensaio de fotólise e um de fotocatalise com o substrato de níquel, para ambos os c.d.o. monitorizados, sendo possível identificar que existe uma ligeira diferença no decaimento dos valores relativos de Abs, mais evidente para o c.d.o. de 484 nm, apresentando o substrato um valor de remoção superior em 5 % ao da fotólise, ao fim das 5 horas.

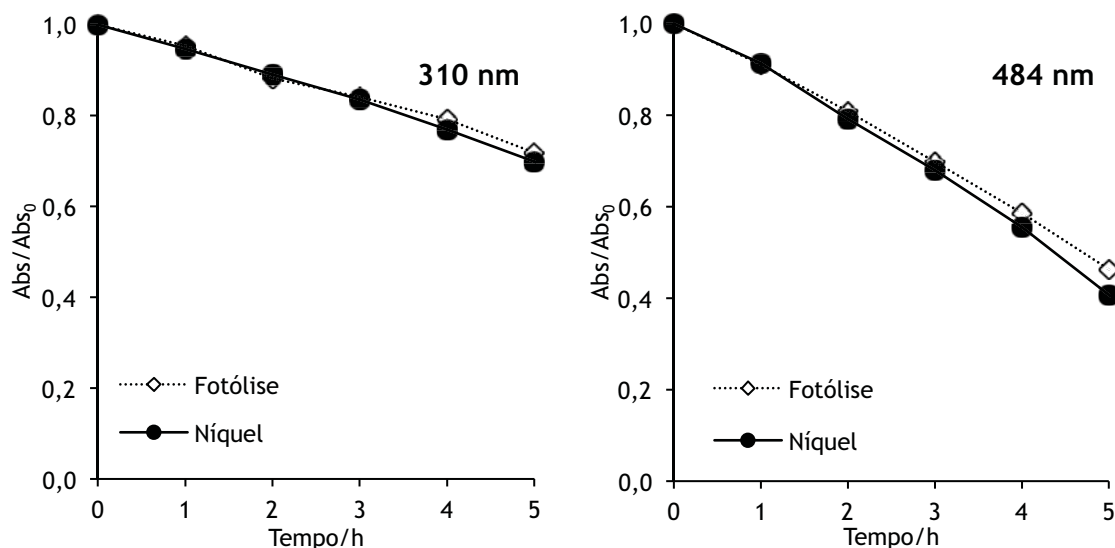


Figura 4.18 - Variação da absorvência relativa durante o ensaio de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o substrato níquel, para os c.d.o. de 310 nm e 484 nm, em comparação com os valores da fotólise

Segundo os resultados obtidos, o contato da placa de níquel com a solução, se o revestimento não for 100 % eficaz, poderá influenciar ligeiramente a degradação do A07. No entanto, e tendo em conta o bom revestimento do substrato verificado nas micrografias (figura 4.7 e 4.13), a área dos pós dos filmes exposta à radiação UV será sempre muito superior à possível exposição do níquel, mesmo que o revestimento não seja 100 % eficaz. Sendo assim, os valores utilizados para comparação nos ensaios de fotocatalise são os referentes à média dos dois ensaios de fotólise.

4.2.2.2 - Série Sr_{1-x}La_xTiO₃

Na série Sr_{1-x}La_xTiO₃, todos os óxidos sintetizados, com exceção do Sr_{0,7}La_{0,3}TiO₃, foram testados em relação à sua atividade fotocatalítica. Para todos os compostos foram realizados dois ensaios para avaliação da estabilidade dos resultados e do comportamento dos óxidos.

Os espectros obtidos ao longo dos ensaios realizados com o SrTiO₃, x=0, encontram-se representados na figura 4.19, onde é visível uma diminuição das bandas características com a progressão do tempo de ensaio. Para este óxido observaram-se valores baixos de adsorção, 0,9 % e 0,1 % para 1.º e 2.º ensaios, respetivamente.

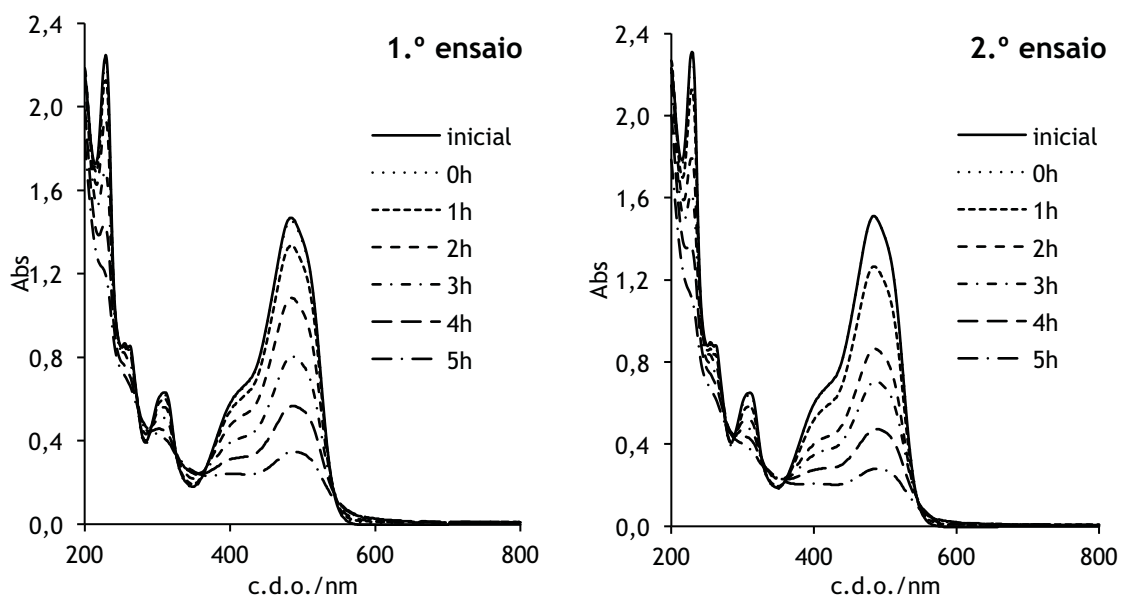


Figura 4.19 - Variação da absorvência durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o filme de SrTiO₃

Na figura 4.20 encontra-se a representação da variação dos valores relativos de Abs em função do tempo de ensaio, onde é possível verificar que, na presença do filme de SrTiO₃ o decaimento dos valores é mais acentuado comparativamente ao ensaio de fotólise, comprovando a atividade fotocatalítica deste material. Também se observa que para o c.d.o. de 484 nm o decaimento é mais acentuado do que para o de 310 nm, como já mencionado em 4.2.1. Durante a execução dos ensaios, verificou-se uma perda de massa de cerca de 60 % do valor inicialmente depositado no substrato de níquel. Esta variação de massa poderá ser responsável pela diferença no decaimento dos valores relativos de absorvência entre o 1.º e o 2.º ensaios.

No segundo ensaio atingiu-se um valor de remoção às 5 horas de ensaio, para o c.d.o. 484 nm, de 82 %, enquanto, que para o primeiro ensaio foi atingido apenas 76 %. Esta melhoria poderá ter origem num aumento de área superficial de óxido em contacto com a solução, resultante da diminuição da aglomeração de pós do filme, observada no substrato de níquel.

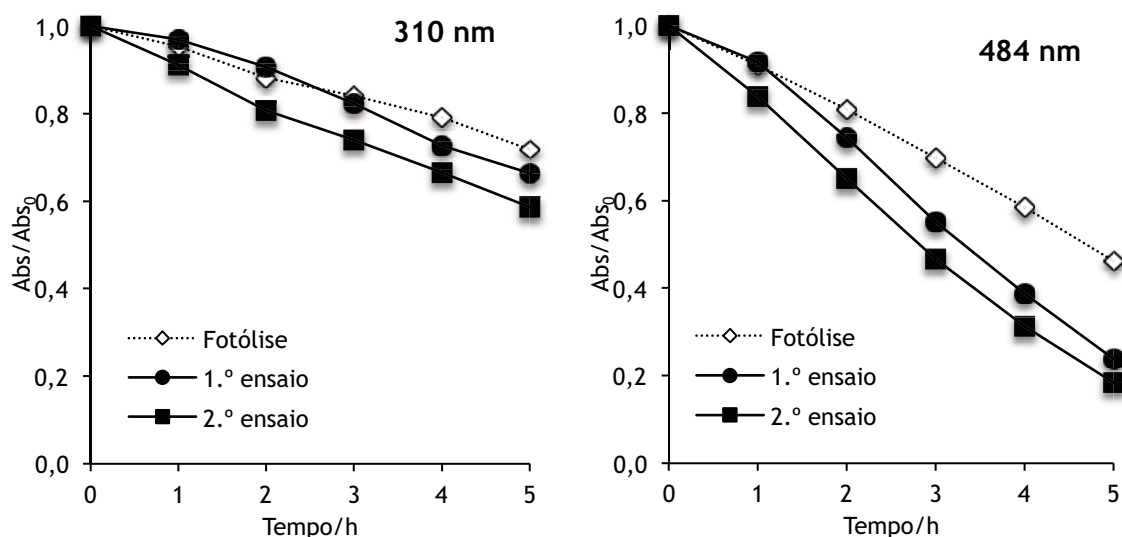


Figura 4.20 - Variação da absorvência relativa durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o filme de SrTiO₃, para os c.d.o. de 310 nm e 484 nm, em comparação com os valores da fotólise

Na figura 4.21, encontram-se os espectros de UV-Vís dos dois ensaios realizados com o óxido Sr_{0,9}La_{0,1}TiO₃, x=0,1 desta série. Através da sua análise, é evidente uma diminuição das bandas a 310 nm e 484 nm, com o decorrer do tempo do ensaio. Para este composto observou-se a ocorrência de adsorção com valores inferiores a 2 %, para ambos os ensaios.

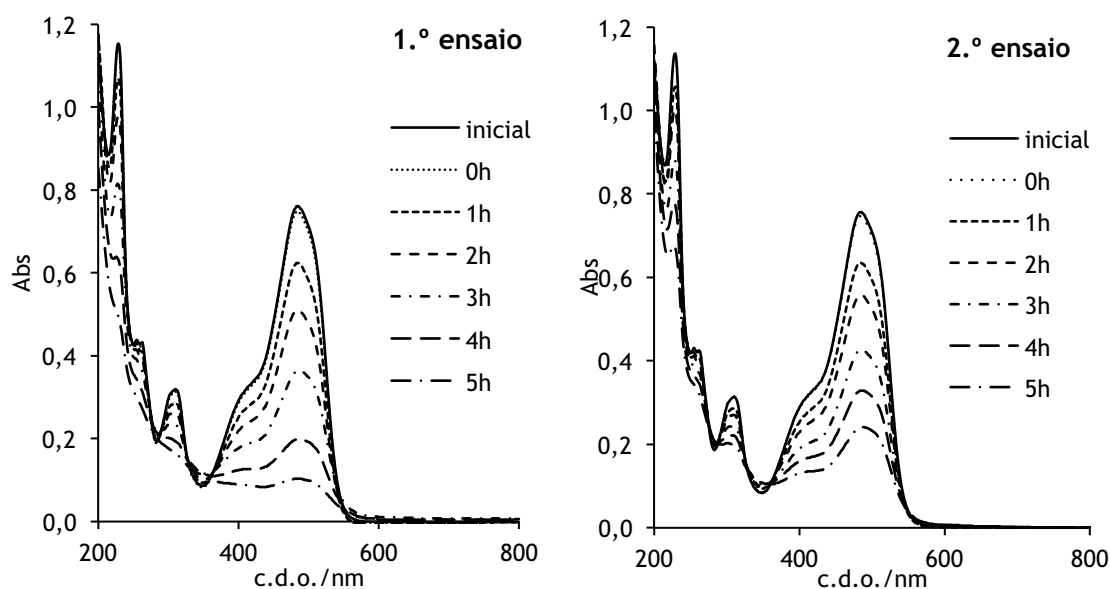


Figura 4.21 - Variação da absorvência durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,9}La_{0,1}TiO₃

Na figura 4.22 encontram-se os decaimentos da absorvência relativa para o c.d.o. de 310 nm e 484 nm, referentes aos 2 ensaios de fotocatalise, sendo ambos superiores aos obtidos na

fotólise, o que permite a confirmação da atividade fotocatalítica deste óxido. Também nestes ensaios se verifica um decaimento mais acentuado para a banda dos 484 nm.

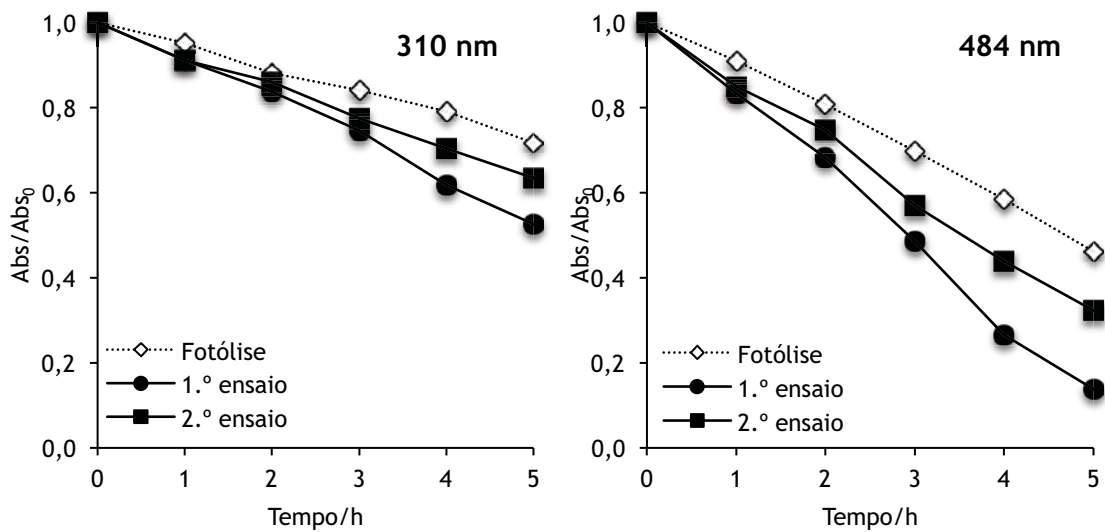


Figura 4.22 - Variação da absorvência relativa durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de AO7 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,9}La_{0,1}TiO₃, para os c.d.o. de 310 nm e 484 nm, em comparação com os valores da fotólise

Através da análise do gráfico referente à banda dos 484 nm, na figura 4.22, observa-se que a partir da segunda hora o segundo ensaio apresenta um decaimento inferior ao obtido para o primeiro ensaio, ocorrendo uma diminuição da eficácia de remoção na segunda utilização do filme. Tal como para o SrTiO₃, também este filme sofreu uma perda de massa de óxido elevada, ao longo dos ensaios realizados, de aproximadamente 49 % da massa inicial. Por outro lado, contrariamente ao observado para esse óxido, com o Sr_{0,9}La_{0,1}TiO₃ a percentagem de remoção final diminuiu de 86 % para 68 % entre o 1.º e o 2.º ensaios. Tal facto poder-se-á dever a ter havido no 1.º ensaio uma maior libertação de pós do filme, e tendo em conta que os pós livres apresentam uma área superficial real maior que os imobilizados. Isto poderia explicar o melhor desempenho do composto no 1.º ensaio. A queda de pós durante os ensaios pode ainda aumentar a área superficial real do filme se pensarmos que os pós poderão inicialmente estar a colmatar os poros da espuma de níquel e que o seu desprendimento abrirá mais os poros revestidos. No 2.º ensaio se não houver pós libertados para a solução o desempenho prever-se-ia inferior.

Na figura 4.23 encontram-se os espectros de UV-Visível para os dois ensaios de fotocatalise realizados com o filme de Sr_{0,8}La_{0,2}TiO₃. É possível verificar a diminuição das bandas a 310 nm e a 484 nm ao longo das 5 horas de ensaio e a ocorrência de adsorção com valores inferiores a 0,8 %.

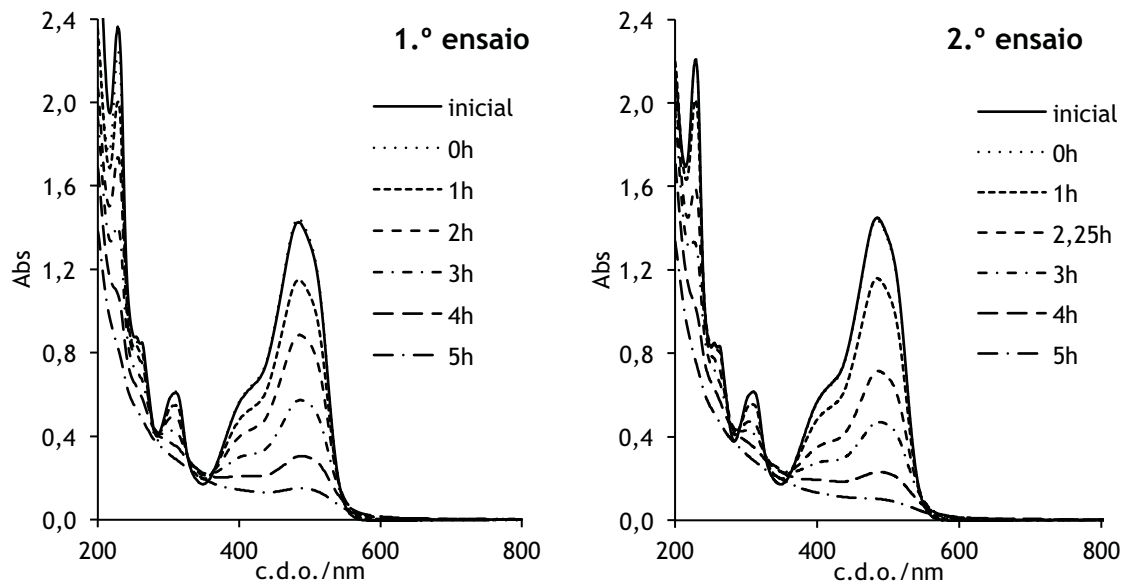


Figura 4.23 - Variação da absorvência durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de AO7 25 mg L^{-1} , com o filme de $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{TiO}_3$

Na figura 4.24 é possível verificar que o decaimento para a banda a 310 nm é idêntico em ambos os ensaios realizados, enquanto no caso da banda a 484 nm o segundo ensaio apresenta melhores resultados. Esta diferença não é, no entanto, muito significativa, sendo este o óxido da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ com resultados mais aproximados entre os dois ensaios realizados. Ao fim das 5 horas de ensaio observaram-se remoções de 90 % e 93 % para o 1.º e 2.º ensaio, respetivamente. Esta aproximação dos valores pode ter origem na perda pouco significativa de massa de óxido observada no decorrer dos ensaios, que foi de apenas 2 % da massa inicial. Como já foi referido, em todos os ensaios de degradação fotocatalítica monitorizados, os valores relativos de absorvência a 484 nm apresentam mais uma vez um decaimento mais acentuado do que a 310 nm.

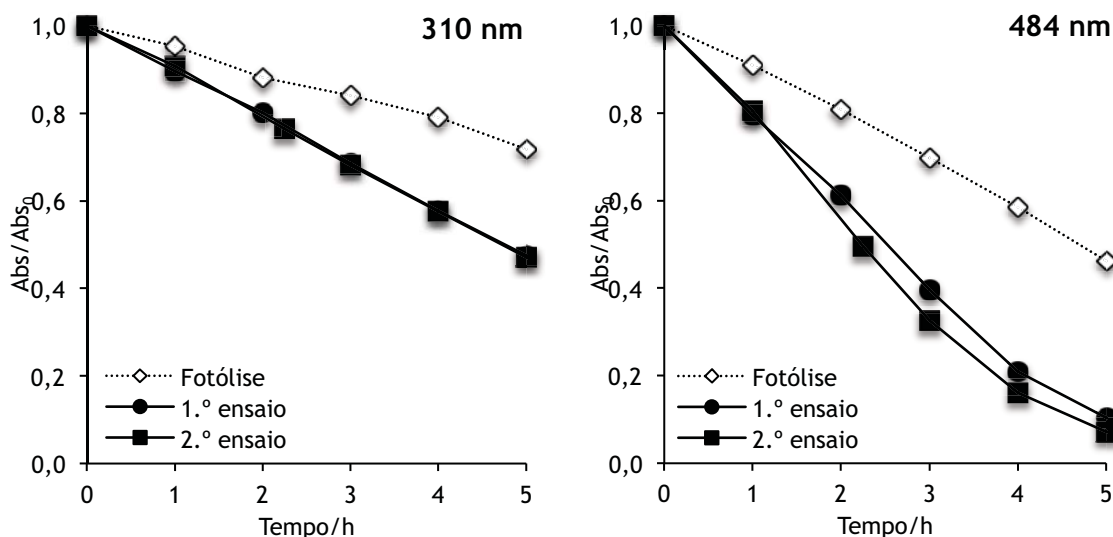


Figura 4.24 - Variação da absorvência relativa durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,8}La_{0,2}TiO₃, para os c.d.o. de 310 nm e 484 nm, em comparação com os valores da fotólise

Na figura 4.25 encontram-se os espectros de UV-Visível para os dois ensaios de fotocatalise realizados com o filme de Sr_{0,6}La_{0,4}TiO₃, onde é possível observar uma diminuição das bandas a 310 nm e 484 nm, com a progressão do tempo de ensaio. Em relação à adsorção, no primeiro ensaio ocorreu um aumento da concentração entre a hora “inicial” e o início do ensaio de fotocatalise, provavelmente devido a uma perda de volume de solvente por evaporação, não sendo possível quantificar uma possível adsorção da molécula na superfície do filme. No caso do segundo ensaio, o valor da adsorção determinado foi inferior a 1,0 %.

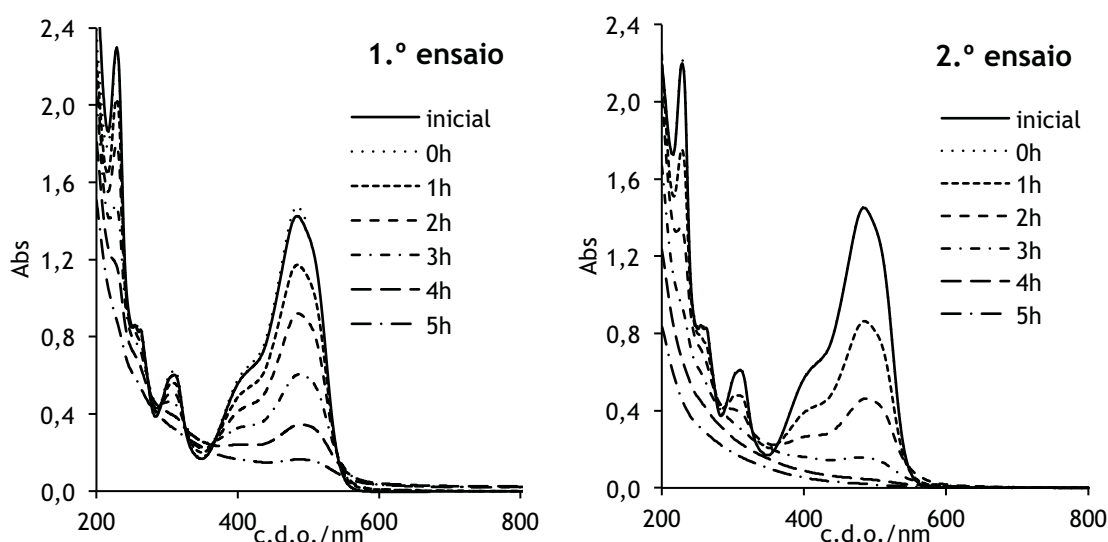


Figura 4.25 - Variação da absorvência durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,6}La_{0,4}TiO₃

A figura 4.26 apresenta os valores relativos de absorvência obtidos em função do tempo de ensaio, para ambos os c.d.o. monitorizados, sendo visível uma diferença acentuada no decaimento desses valores entre os dois ensaios realizados. O segundo ensaio apresenta um decaimento superior, resultando numa remoção de 99 % para a banda de 484 nm, em contraste com os 90 % obtidos para o primeiro ensaio. Esta diferença entre os dois ensaios pode ser explicada devido à perda de 37,9 % da massa inicial durante a realização do primeiro ensaio, resultando numa melhoria dos resultados da degradação fotocatalítica. O mesmo comportamento foi observado para o SrTiO_3 , onde também se verificou uma perda elevada de massa no decorrer dos ensaios.

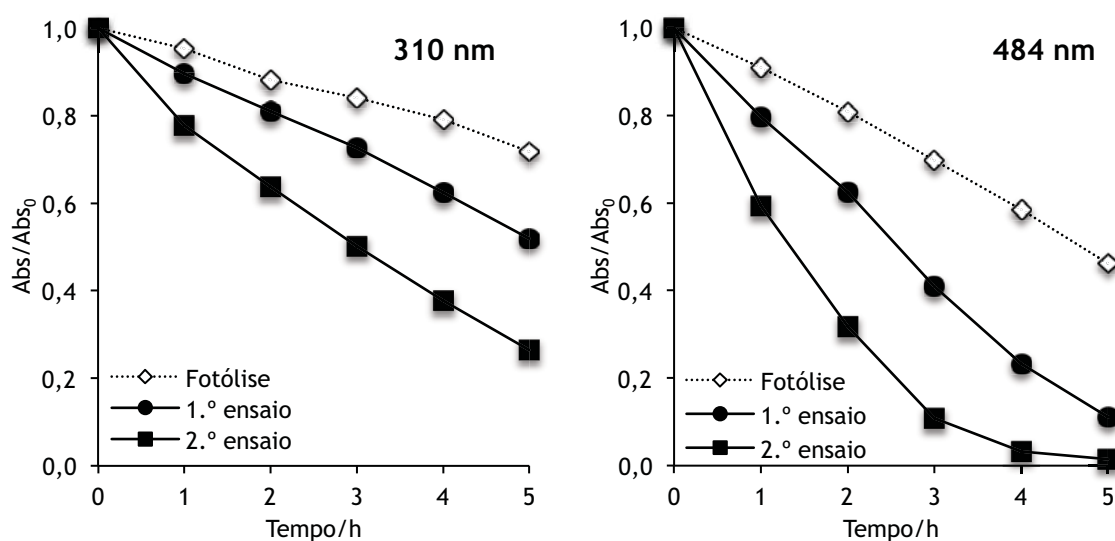


Figura 4.26 - Variação da absorvência relativa durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L^{-1} , com o filme de $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$, para os c.d.o. de 310 nm e 484 nm, em comparação com os valores da fotólise

4.2.2.3 - Série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

Na série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, todos os óxidos sintetizados, com exceção do $\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$, foram testados em relação à sua atividade fotocatalítica. Para todos os compostos foram realizados dois ensaios para avaliação da estabilidade dos resultados obtidos e do comportamento dos óxidos. Para os filmes testados, uma hora para se atingir o equilíbrio de adsorção não se mostrou suficiente, sendo necessário aplicar um intervalo de tempo superior.

Os espectros de absorção UV-Visível obtidos com o filme de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, $x=0,05$ ao longo dos ensaios realizados encontram-se na figura 4.27, sendo possível visualizar uma diminuição nas bandas características com o decorrer do tempo de ensaio. Para este óxido observaram-se os valores de adsorção mais elevados, 20,5 % e 9,0 % para o 1.º e 2.º ensaios respetivamente, como é possível constatar pela diferença entre os perfis dos espectros iniciais e da hora zero, figura 4.27.

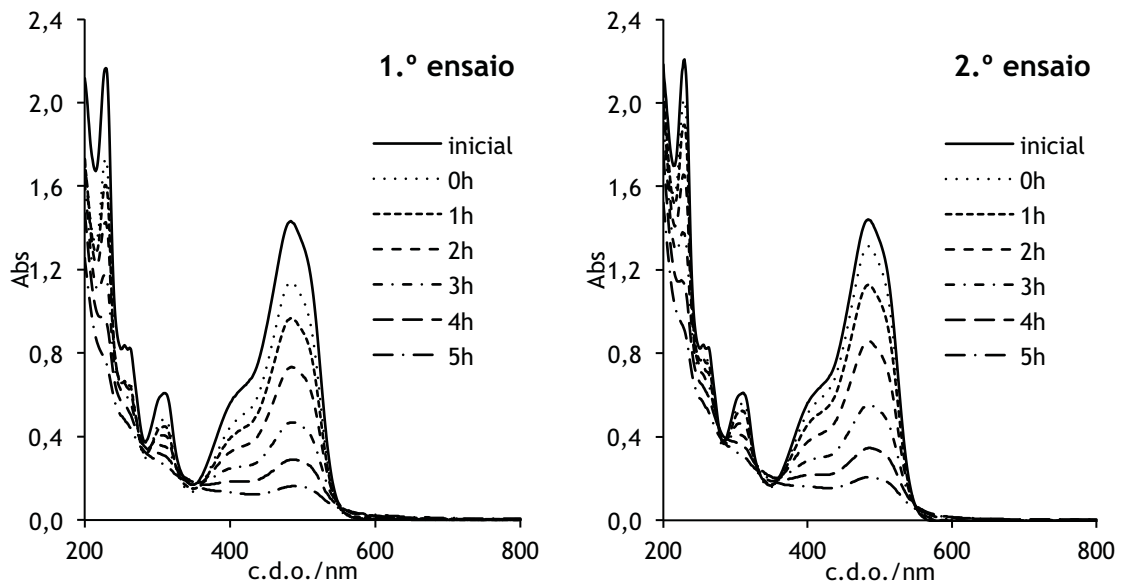


Figura 4.27 - Variação da absorvência durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃

Na figura 4.28 encontram-se os decaimentos da absorvência relativa para as duas bandas principais características do corante dos dois ensaios de fotocatalise realizados com este óxido e a sua comparação com os decaimentos do processo de fotólise. Através da sua análise é possível confirmar a atividade fotocatalítica do Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ e concluir que o decaimento observado para o c.d.o. de 484 nm é, mais uma vez, mais acentuado do que para o a 310 nm. Durante os ensaios realizados registou-se uma perda de massa de óxido na ordem dos 4,5 %. No entanto, como ambos os ensaios apresentam um decaimento idêntico é possível afirmar que esta perda não influenciou o processo de degradação fotocatalítica, tendo sido atingida uma remoção de aproximadamente 85,0 % para o c.d.o. de 484 nm, ao fim das 5 horas de ensaio.

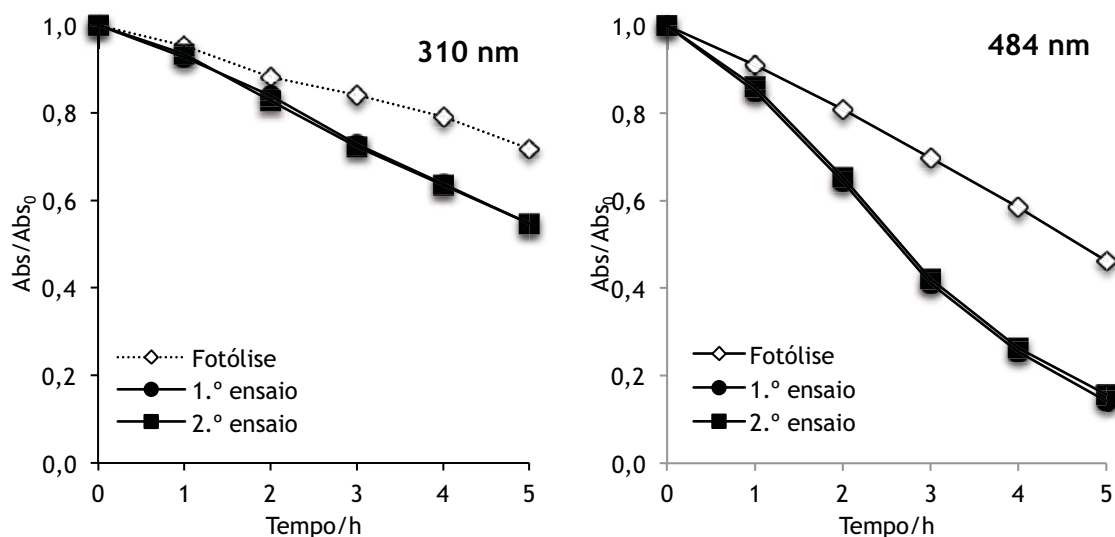


Figura 4.28 - Variação da absorvência relativa durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃, para os c.d.o. de 310 nm e 484 nm, em comparação com os valores da fotólise

Na figura 4.29, encontram-se os espectros de UV-Vis dos dois ensaios realizados com o óxido Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO₃, x=0,1, onde é possível identificar uma diminuição das duas bandas características com o decorrer do tempo de ensaio. Para este composto verificou-se a ocorrência de adsorção com valores de 8,7 % e 5,9 % para o 1.º e 2.º ensaio, respetivamente.

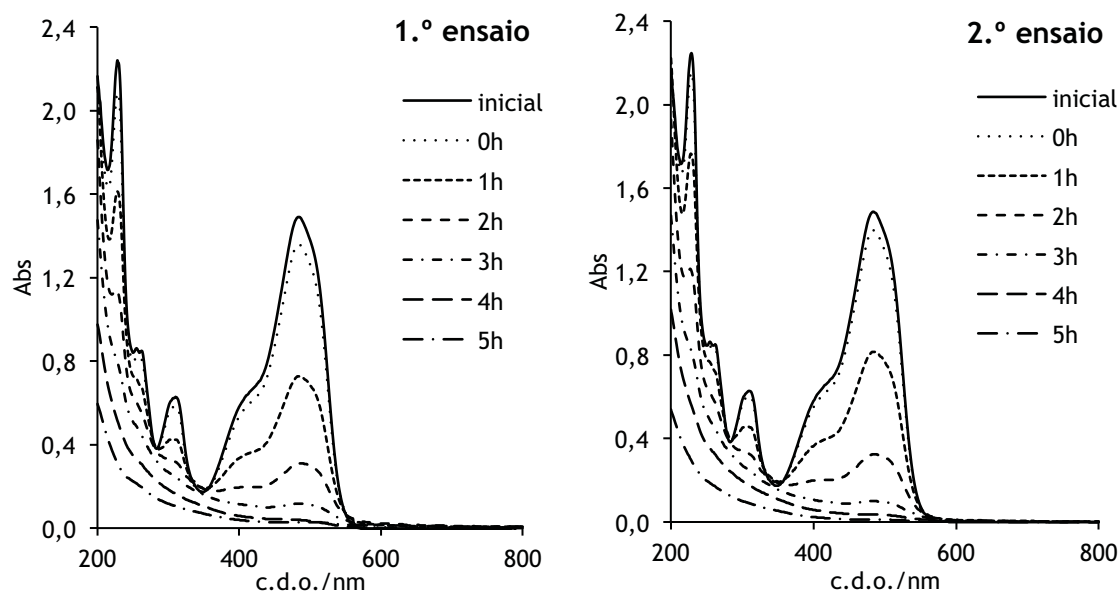


Figura 4.29 - Variação da absorvência durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO₃

Na figura 4.30 encontram-se os gráficos correspondentes aos decaimentos da absorvência relativa para o c.d.o. de 310 nm e 484 nm, referentes aos 2 ensaios de fotocatalise, sendo ambos superiores aos obtidos na fotólise, confirmando a atividade fotocatalítica deste óxido.

Através da sua análise é possível verificar que o decaimento dos valores de absorvência relativa é superior para a banda dos 484 nm e que esses valores são idênticos em ambos os ensaios, identificando-se a sua sobreposição ao longo das 5 horas de ensaio. Esta sobreposição de valores indica que, apesar de se observar uma perda de massa no filme de cerca de 6,0 % da massa inicial de óxido imobilizado entre os dois ensaios realizados, esta variação não influenciou a evolução da degradação. Ao fim das 5 horas de ensaio atingiram-se remoções na ordem dos 98,0 %.

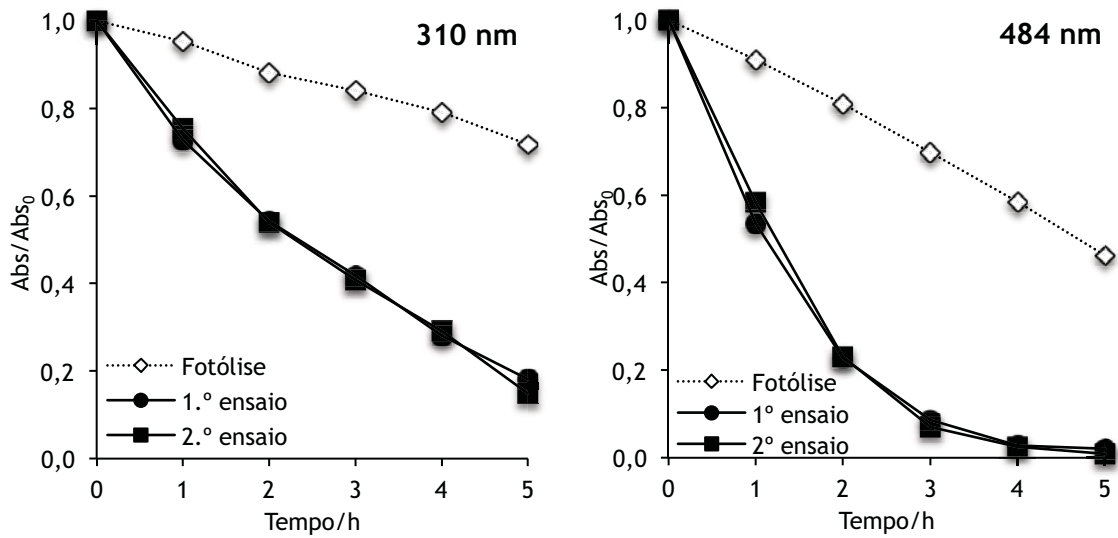


Figura 4.30 - Variação da absorvência relativa durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de AO7 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO₃, para os c.d.o. de 310 nm e 484 nm, em comparação com os valores da fotólise

Os espectros de absorção UV-Vis obtidos ao longo dos ensaios realizados com o óxido Sr_{0,7}Bi_{0,3}TiO₃, x=0,3, encontram-se representados na figura 4.31, onde é possível visualizar a diminuição das bandas características com o decorrer do tempo de ensaio. Para este óxido observaram-se os valores de adsorção de 8,9 % e 5,1 %, respetivamente, para o 1.º e 2.º ensaios.

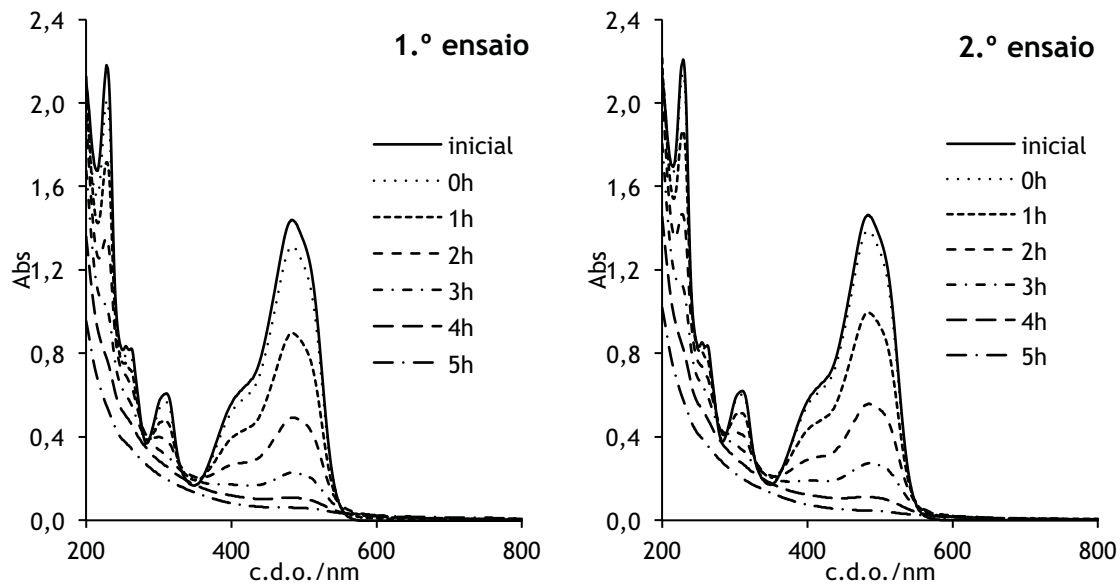


Figura 4.31 - Variação da absorvência durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de AO7 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,7}Bi_{0,3}TiO₃

Na figura 4.32 encontram-se os gráficos correspondentes aos decaimentos da absorvência relativa para o c.d.o. de 310 nm e 484 nm, dos 2 ensaios de fotocatalise, sendo ambos superiores aos obtidos para a fotólise, confirmando a atividade fotocatalítica do Sr_{0,7}Bi_{0,3}TiO₃. Através da sua análise é possível verificar que o decaimento destes valores é superior para a banda dos 484 nm e que esses valores são idênticos para ambos os ensaios, observando-se a sua sobreposição ao longo das 5 horas de ensaio. Esta sobreposição de valores indica que mesmo observando-se uma perda de massa no filme de cerca de 6,3 % da massa inicial de óxido, entre os dois ensaios realizados, esta variação não influenciou a evolução do decaimento. Ao fim das 5 horas de ensaio atingiram-se remoções de cerca de 96,0 %.

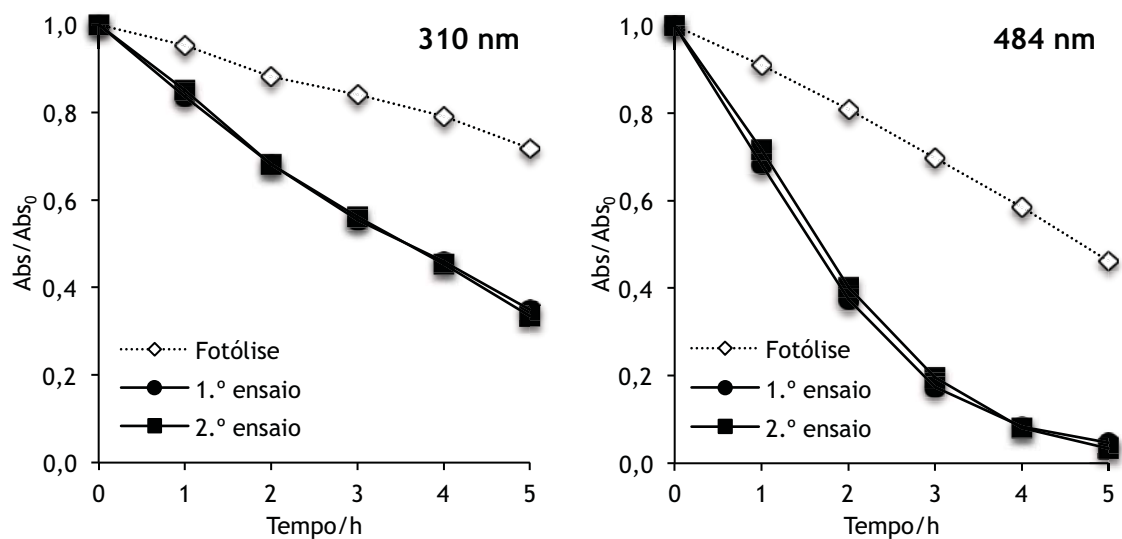


Figura 4.32 - Variação da absorvência relativa durante o 1.º e 2.º ensaios de degradação fotocatalítica da solução de A07 25 mg L⁻¹, com o filme de Sr_{0,7}Bi_{0,3}TiO₃, para os c.d.o. de 310 nm e 484 nm, em comparação com os valores da fotólise

4.2.2.4 - Comparação da capacidade fotocatalítica dos compostos das séries estudadas - cinética de degradação do A07

A análise dos resultados anteriores permitiu verificar que todos os óxidos testados apresentam atividade fotocatalítica. Contudo, para verificar a influência do tipo e da quantidade de dopante presente em cada óxido, compararam-se as percentagens de remoção da Abs às 5 horas de ensaio, para todos os ensaios realizados, na figura 4.33.

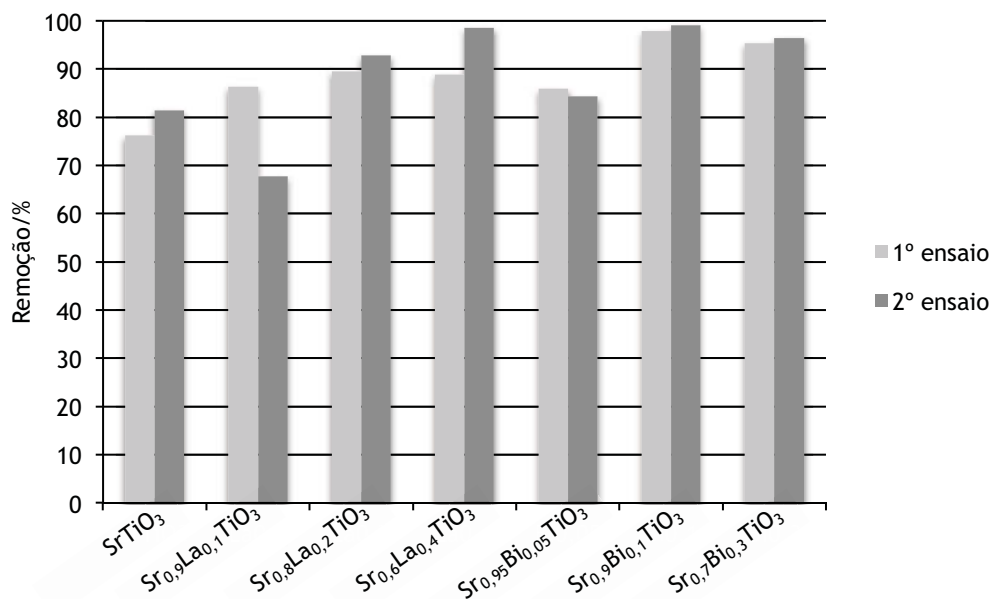


Figura 4.33 - Comparação das percentagens de remoção da Abs_{484 nm}, entre os dois ensaios realizados, correspondentes à 5ª hora de ensaio de fotodegradação fotocatalítica do A07 para todos os óxidos testados

Através da análise da figura 4.33 é possível observar que para os óxidos resultantes da dopagem do SrTiO₃ com lantânio ou bismuto, com exceção do Sr_{0,9}La_{0,1}TiO₃, as percentagens de remoção são superiores às obtidas para o titanato de estrôncio. Sendo assim, da dopagem desta estrutura resultam compostos com uma maior atividade fotocatalítica. Comparando os dois tipos de dopante, não é possível afirmar que um é claramente melhor que o outro no que diz respeito às percentagens de remoção. No entanto, a reprodutibilidade dos resultados é superior para os compostos dopados com bismuto. Contudo, não é possível realizar um estudo comparativo mais detalhado dos resultados obtidos devido ao facto de não ser possível calcular a área superficial real dos óxidos envolvidos na reação de fotocatalise. Apesar de ser conhecida a área superficial geométrica da placa de níquel, não é possível estimar um valor correspondente à área dos pó, pois estes encontram-se depositados por entre os poros da rede, em maiores e menores aglomerados ou dispersos na solução, visto ter-se verificado a libertação de pó durante o decorrer dos ensaios. Todos estes fatores influenciam a área

superficial real dos pós, imobilizados ou não, em contacto com o corante e irradiados pela radiação UV, influenciando o próprio rendimento da reação.

A decomposição fotocatalítica do corante AO7 com os filmes de óxidos estudados segue uma cinética de primeira ordem, cuja expressão se encontra expressa na equação 4.1.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (4.1)$$

Onde,

C → concentração para o tempo t (mg L⁻¹)

C₀ → concentração para o tempo t = 0 (mg L⁻¹)

k → constante cinética (h⁻¹)

t → tempo (h)

Os valores de concentração de AO7 ao longo dos ensaios realizados foram calculados através da expressão obtida na curva de calibração (figura 3.3). Os valores de $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$, para cada ensaio realizado, para as duas primeiras horas (Chen et al., 2011), foram calculados e representados em função do tempo de ensaio, sendo a sua relação linear comprovada pelos valores dos coeficientes de correlação apresentados na tabela 4.6. Na mesma tabela encontram-se os valores das constantes cinéticas calculadas.

Tabela 4.6 - Valores das constantes cinéticas e respetivos fatores de correlação para a degradação do corante AO7 com os óxidos testados

| Composto | Ensaio | k / h ⁻¹ | R ² |
|--|--------|---------------------|----------------|
| SrTiO ₃ | 1.º | 0,15 | 0,9465 |
| | 2.º | 0,28 | 0,9569 |
| Sr _{0,9} La _{0,1} TiO ₃ | 1.º | 0,19 | 0,9993 |
| | 2.º | 0,14 | 0,9957 |
| Sr _{0,8} La _{0,2} TiO ₃ | 1.º | 0,25 | 0,9985 |
| | 2.º | 0,32 | 0,9762 |
| Sr _{0,6} La _{0,4} TiO ₃ | 1.º | 0,24 | 0,9997 |
| | 2.º | 0,58 | 0,9784 |
| Sr _{0,95} Bi _{0,05} TiO ₃ | 1.º | 0,22 | 0,9784 |
| | 2.º | 0,21 | 0,9726 |
| Sr _{0,9} Bi _{0,1} TiO ₃ | 1.º | 0,74 | 0,9920 |
| | 2.º | 0,73 | 0,9772 |
| Sr _{0,7} Bi _{0,3} TiO ₃ | 1.º | 0,49 | 0,9835 |
| | 2.º | 0,46 | 0,9763 |

Na figura 4.34 encontra-se a representação gráfica das constantes cinéticas para a degradação do AO7 com os óxidos testados para uma melhor visualização e comparação dos valores. Sendo assim, é possível visualizar que os valores das constantes cinéticas para os óxidos dopados, com exceção do $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_3$, são superiores (em média) às observadas para o SrTiO_3 . Para a série dopada com lantânio, o valor desta constante cinética aumenta (em média) com a quantidade de dopante na estrutura. Por outro lado, no caso da série dopada com bismuto, o composto $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ conduz ao valor de k mais elevado.

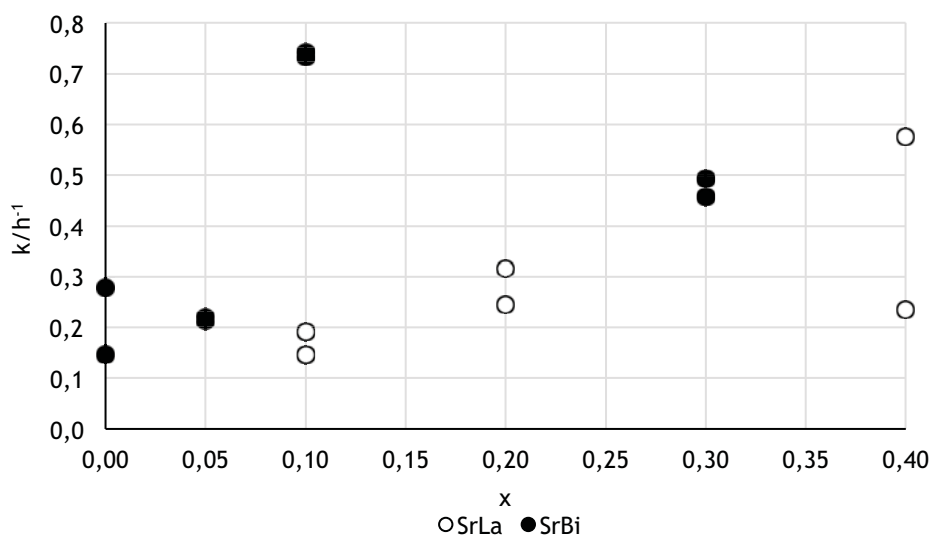


Figura 4.34 - Representação gráfica dos valores da constante cinética para a degradação do corante AO7 obtida nos 2 ensaios com os óxidos testados

Capítulo 5

Conclusões

O trabalho desenvolvido teve como objetivo a preparação e caracterização de materiais tipo perovskites, de estrutura geral $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ e $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, e fazer um estudo comparativo do seus desempenhos, na forma de filmes, na degradação fotocatalítica do corante A07. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- A síntese dos óxidos tipo perovskites foi efetuada com sucesso, confirmando-se a formação da fase cúbica característica em todos os compostos sintetizados.
- Na série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ para $x > 0,1$ detetou-se a formação de uma fase vestigial, $La_2Ti_2O_7$, e para $x > 0,2$ identificou-se uma segunda fase vestigial, $SrLa_2Ti_2O_4$.
- Na série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ para $x > 0,1$ detetou-se a presença da fase vestigial de SrO , proveniente da decomposição térmica do carbonato de estrôncio utilizado como reagente.
- A substituição de Sr^{2+} por La^{3+} ou Bi^{3+} , caso não seja compensada pela respetiva redução do Ti^{4+} a Ti^{3+} , para que se mantenha a eletroneutralidade, poderá levar à formação de compostos de estequiometria $Sr_{1-x}(La,Bi)_xTiO_{3+x}$.
- A presença de fases vestigiais denota limitações de solubilidade nas soluções sólidas estudadas, evidenciada pela quase invariabilidade dos parâmetros da unidade de célula à medida que se aumenta o grau de substituição do íão na posição A.
- Os cristalitos dos pós obtidos têm dimensões nanométricas verificadas por DRX, apresentando os óxidos dopados, cristalitos com dimensões inferiores aos do $SrTiO_3$, o que só por si levará ao aumento da área superficial real e da área fotoativa. Por TEM verificaram-se, por vezes, dimensões de partículas de ordem superior devido ao estado de agregação das mesmas.
- Todos os óxidos apresentaram atividade fotocatalítica.
- O método de imobilização aplicado não se mostrou muito eficaz durante a realização dos ensaios, tendo sido verificadas perdas de massa de pós até aos 60%, sendo os valores mais elevados correspondentes à série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$.
- A eficiência da fotodegradação aumenta com o aumento da substituição de Sr por La, obtendo-se percentagens de remoção de 99% para $x=0,4$. No caso da substituição de Sr por Bi os valores mais elevados de percentagens de remoção são atingidos para $x=0,1$.

- A decomposição fotocatalítica do corante AO7 com os filmes de óxidos estudados segue uma cinética de primeira ordem.
- Os filmes dos óxidos estudados, com estrutura tipo perovskite, em que o Sr foi parcialmente substituído por La ou Bi mostraram maior poder fotocatalítico que o composto SrTiO_3 , pelo que introdução destes dopantes foi benéfica na fotodegradação do composto modelo, AO7, prevendo-se que estes filmes possam ser aplicados na fotodegradação de outros poluentes.

Propostas de trabalho futuro

Como propostas de trabalho futuro indica-se o estudo da:

- atividade fotocatalítica destes materiais quando expostos ao espectro de radiação da luz solar;
- influência da quantidade de pós imobilizados por área de substrato na degradação fotocatalítica de um composto modelo;
- aplicação de outros surfactantes para uma melhor imobilização dos pós no substrato de níquel;
- uso de outros substratos na preparação dos filmes;
- aplicação destes materiais na fotodegradação de outros poluentes.

Bibliografia

Aiura, Y., Bando, H., Hase, I., Nishihara, Y., Haruyama, Y., Shimizu, T. & Suzuki, H. 1996. Ultraviolet photoemission study of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 78, 199-202.

Aiura, Y., Bando, H., Hase, I. & Nishihara, Y. 1997. Effects of doping on the electronic structure of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. *Superlattices and Microstructures*, 21, 321-324.

Chen, A., Yu, Z., Scott, J., Loidl, A., Guo, R., Bhalla, A. S. & Cross, L. E. 2000. Dielectric polarization process in Bi:SrTiO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 191-196.

Chen, L., Zhang, S., Wang, L., Xue, D. & Yin, S. 2009. Preparation and photocatalytic properties of strontium titanate powders via sol-gel process. *Journal of Crystal Growth*, 311, 746-748.

Cheng, J. 2012. Synthesis of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ anode materials by sol-gel auto-combustion method. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 57, 969-971.

Dann, S. E. 2000. *Reactions and Characterization of Solids*, Bristol, Royal Society Chemistry.

Goodenough, J. B. 2004. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*, 67, 1915-1993.

Hashimoto, S., Kindermann, L., Poulsen, F. W. & Mogensen, M. 2005. A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air. *Journal of Alloys and Compounds*, 397, 245-249.

Howard, C. J., Lumpkin, G. R., Smith, R. I. & Zhang, Z. 2004. Crystal structures and phase transition in the system $\text{SrTiO}_3\text{-La}_{2/3}\text{TiO}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 2726-2732.

Jia, A., Su, Z., Lou, L. & Liu, S. 2010. Synthesis and characterization of highly-active nickel and lanthanum co-doped SrTiO_3 . *Solid State Sciences*, 12, 1140-1145.

Julkapli, N. M., Bagheri, S. & Hamid, S. B. A. 2014. Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes. *The Scientific World Journal*. 2014. 1-25.

- Kanhere, P. & Chen, Z. 2014. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*, 19, 19995-20022
- Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14.
- Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. 2012. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chemical Reviews*, 112, 1555-1614.
- Li, F., Yu, K., Lou, L., Su, Z. & Liu, S. 2010. Theoretical and experimental study of La/Ni co-doped SrTiO₃ photocatalyst. *Materials Science and Engineering B*, 172, 136-141.
- Liu, J.W., Chen, G., Li, Z. H. & Zhang, Z. G. 2006. Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3704-3708.
- Liu, H., Dong, H., Meng, X. & Wu, F. 2013. First-principles study on strontium titanate for visible light photocatalysis. *Chemical Physics Letters*, 555, 141-144.
- Marina, O. A., Canfield, N. L. & Stevenson, J. W. 2002. Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics*, 149, 21-28.
- Okhay, O., Wu, A., Vilarinho, P. M. & Tkach, A. 2010. Dielectric response of polycrystalline Sr_{1-1.5x}Bi_xTiO₃ thin films under direct current bias. *Applied Physics Letters*, 97, 062912.
- Pacheco, M. J. 2006. Óxidos metálicos mistos: síntese, caracterização e aplicação na degradação electroquímica de poluentes orgânicos. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior.
- Périllat-Merceroz, C., Roussel, P., Huvé, M., Capoen, E., Vannier, R. & Gauthier, G. 2013. New insights on the structure and reducibility of 3D versus 2D La/Sr titanates for SOFC anodes. *Solid State Ionics*, 247-248, 76-85.
- Savaniu, C. D., & Irvine, J. T. S. 2011. La-doped SrTiO₃ as anode material for IT-SOFC. *Solid State Ionics*, 192, 491-493.
- Şentürk, E. 2005. Two relaxation mechanisms in (Sr_{1-1.5x}Bi_x)TiO₃ (x:0,0067). *Solid State Electronics*, 49, 935-939.

Silveira, C., Lopes, M. E., Nunes, M. R., Melo Jorge, M. E. 2010. Synthesis and electrical properties of nanocrystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0,1\leq x\leq 0,4$) powders prepared at low temperature using citrate gel method. *Solid State Ionics*, 180, 1702-1709.

Shannon, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, 751-767.

Soares, C.O., Carvalho, M. D., Melo Jorge M. E., Gomes, A., Silva & R. A., Rangel, C. M., da Silva Pereira, M. I. 2012. High surface area LaNiO_3 electrodes for oxygen electrocatalysis in alkaline media. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42, 325-332.

Soares, C.O., Carvalho, M. D., Melo Jorge M. E., Gomes, A., Silva, R. A., Rangel, C. M. & da Silva Pereira, M. I. 2013. Oxide loading effect on the electrochemical performance of LaNiO_3 coatings in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 89, 106-113.

Stylidi, M., Kondarides, D. I. & Verykios, X. E. 2004. Visible-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 189-201.

Surendar, T., Kumar, S. & Shanker, V. 2014. Influence of La-doping on phase transformation and photocatalytic properties of ZnTiO_3 nanoparticles synthesized via modified sol-gel method. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 728-735.

Tonda, S., Kumar, S., Anjaneyulu, O. & Shanker, V. 2014. Synthesis of Cr and La-codoped SrTiO_3 nanoparticles for enhanced photocatalytic performance under sunlight irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 23819-23828.

Turchi, C. S. & Ollis, D. F. 1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122, 178-192.

Wang, J., Yin, S., Komatsu, M. & Sato, T. 2005. Lanthanum and nitrogen co-doped SrTiO_3 powders as visible light sensitive photocatalyst. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 3207-3212.

West, A. R. 2002. *Basic Solid State Chemistry*, Chichester, John Wiley & sons.

Yang, Y., Sun, Y. & Jiang, Y. 2006. Structure and photocatalytic property of perovskite and perovskite-related compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 96, 234-239.

Yu, Z., Ang, C., Guo, R., Bhalla, A. S. & Cross, L. E. 2001. Oxygen vacancy related dielectric relaxation in $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 262, 219-225.

Yu, Z., Ang, C., Guo, R. & Bhalla, A. S. 2003. Dielectric properties and tunability of $(\text{Sr,Bi})\text{TiO}_3$ with MgO additive. *Materials Letters*, 57, 2927-2931.

Zhang, H., Chen, G. & Li, X. 2009. Synthesis and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*. 180, 1599-1603.

Zhang, C., Jia, Y., Jing, Y. & Yao, Y. 2015. New insights into assessing the favourable co-doping dopants with various co-doped cases for the band gap engineering of SrTiO_3 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 1343-1351.

Zhi, Y., Chen, A., Guo, R., Bhalla, A. S., Cross, L. E. 2001. Oxygen vacancy related dielectric relaxation in $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 262:1, 219-225.

Zhu, J., Li, H., Zhong, L., Xiao, P., Xu, X., Yang, X., Zhao, Z. & Li, J. 2014. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catalysis*, 4, 2017-2940.

Apêndice I

Resultados das indexações das riscas de difração das séries $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ e do $SrTiO_3$

Tabela I.1 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $SrTiO_3$ com base numa malha cúbica

| (h k l) | $2\theta(\text{obs}) / ^\circ$ | $2\theta(\text{calc}) / ^\circ$ | $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$ |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| (1 0 0) | 22,450 | 22,677 | -0,227 | 4,7 |
| (1 1 0) | 32,100 | 32,286 | -0,186 | 100,0 |
| (1 1 1) | 39,650 | 39,818 | -0,168 | 17,9 |
| (2 0 0) | 46,200 | 46,308 | -0,108 | 34,8 |
| (2 1 1) | 57,550 | 57,577 | -0,027 | 25,2 |
| (2 2 0) | 67,550 | 67,570 | -0,020 | 13,9 |
| (3 1 0) | 76,950 | 76,883 | 0,067 | 8,3 |
| (3 1 1) | 81,500 | 81,394 | 0,106 | 3,3 |
| (2 2 2) | 85,950 | 85,852 | 0,098 | 4,2 |

Tabela I.2 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $Sr_{0,9}La_{0,1}TiO_3$ com base numa malha cúbica

| (h k l) | $2\theta(\text{obs}) / ^\circ$ | $2\theta(\text{calc}) / ^\circ$ | $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$ |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| (1 0 0) | 22,650 | 22,724 | -0,074 | 4,3 |
| (1 1 0) | 32,300 | 32,354 | -0,054 | 100,0 |
| (1 1 1) | 39,850 | 39,903 | -0,053 | 21,8 |
| (2 0 0) | 46,400 | 46,408 | -0,008 | 40,4 |
| (2 1 0) | 52,250 | 52,273 | -0,023 | 2,9 |
| (2 1 1) | 57,700 | 57,705 | -0,005 | 31,8 |
| (2 2 0) | 67,750 | 67,726 | 0,024 | 17,4 |
| (3 0 0) | 72,450 | 72,458 | -0,008 | 1,5 |
| (3 1 0) | 77,100 | 77,068 | 0,032 | 11,1 |
| (3 1 1) | 81,600 | 81,595 | 0,005 | 3,5 |
| (2 2 2) | 86,100 | 86,070 | 0,030 | 5,2 |

Tabela I.3 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $Sr_{0,8}La_{0,2}TiO_3$ com base numa malha cúbica

| (h k l) | $2\theta(\text{obs}) / ^\circ$ | $2\theta(\text{calc}) / ^\circ$ | $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$ |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| (1 0 0) | 22,600 | 22,761 | -0,161 | 5,5 |
| (1 1 0) | 32,350 | 32,407 | -0,057 | 100,0 |
| (1 1 1) | 39,800 | 39,969 | -0,169 | 24,6 |
| (2 0 0) | 46,350 | 46,487 | -0,137 | 50,3 |
| (2 1 0) | 52,300 | 52,364 | -0,064 | 4,8 |
| (2 1 1) | 57,750 | 57,807 | -0,057 | 46,3 |
| (2 2 0) | 67,750 | 67,850 | -0,100 | 27,5 |
| (3 1 0) | 77,350 | 77,215 | 0,135 | 21,7 |
| (3 1 1) | 81,750 | 81,754 | -0,004 | 8,2 |
| (2 2 2) | 86,450 | 86,242 | 0,208 | 10,9 |

Tabela I.4 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $Sr_{0,7}La_{0,3}TiO_3$ com base numa malha cúbica

| (h k l) | $2\theta(\text{obs}) / ^\circ$ | $2\theta(\text{calc}) / ^\circ$ | $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$ |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| (1 0 0) | 22,650 | 22,761 | -0,111 | 4,2 |
| (1 1 0) | 32,350 | 32,409 | -0,059 | 100,0 |
| (1 1 1) | 39,900 | 39,971 | -0,071 | 25,6 |
| (2 0 0) | 46,400 | 46,489 | -0,089 | 47,0 |
| (2 1 0) | 52,300 | 52,366 | -0,066 | 4,5 |
| (2 1 1) | 57,800 | 57,809 | -0,009 | 41,5 |
| (2 2 0) | 67,900 | 67,853 | 0,047 | 22,8 |
| (3 1 0) | 77,300 | 77,218 | 0,082 | 17,1 |
| (3 1 1) | 81,750 | 81,758 | -0,008 | 6,6 |
| (2 2 2) | 86,300 | 86,246 | 0,054 | 7,9 |

Tabela I.5 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $Sr_{0,8}La_{0,4}TiO_3$ com base numa malha cúbica

| (h k l) | $2\theta(\text{obs}) / ^\circ$ | $2\theta(\text{calc}) / ^\circ$ | $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$ |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| (1 0 0) | 22,750 | 22,776 | -0,026 | 4,9 |
| (1 1 0) | 32,400 | 32,430 | -0,030 | 100,0 |
| (1 1 1) | 40,000 | 39,998 | 0,002 | 26,5 |
| (2 0 0) | 46,500 | 46,521 | -0,021 | 46,5 |
| (2 1 0) | 52,400 | 52,402 | -0,002 | 4,2 |
| (2 1 1) | 57,850 | 57,850 | -0,000 | 39,3 |
| (2 2 0) | 67,900 | 67,903 | -0,003 | 20,6 |
| (3 1 0) | 77,300 | 77,278 | 0,022 | 13,7 |
| (3 1 1) | 81,900 | 81,822 | 0,078 | 5,0 |
| (2 2 2) | 86,250 | 86,315 | -0,065 | 5,5 |

Tabela I.6 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO_3$ com base numa malha cúbica

| (h k l) | $2\theta(\text{obs}) / ^\circ$ | $2\theta(\text{calc}) / ^\circ$ | $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$ |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| (1 0 0) | 22,650 | 22,709 | -0,059 | 7,5 |
| (1 1 0) | 32,250 | 32,333 | -0,083 | 100,0 |
| (1 1 1) | 39,800 | 39,876 | -0,076 | 22,1 |
| (2 0 0) | 46,300 | 46,377 | -0,077 | 36,6 |
| (2 1 1) | 57,650 | 57,666 | -0,016 | 25,3 |
| (2 2 0) | 67,700 | 67,678 | 0,022 | 13,4 |
| (3 1 0) | 77,050 | 77,011 | 0,039 | 8,7 |
| (3 1 1) | 81,550 | 81,533 | 0,017 | 3,7 |
| (2 2 2) | 86,050 | 86,002 | 0,048 | 4,2 |

Tabela I.7 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO_3$ com base numa malha cúbica

| (h k l) | $2\theta(\text{obs}) / ^\circ$ | $2\theta(\text{calc}) / ^\circ$ | $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$ |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| (1 0 0) | 22,550 | 22,718 | -0,168 | 5,1 |
| (1 1 0) | 32,250 | 32,346 | -0,096 | 100,0 |
| (1 1 1) | 39,850 | 39,892 | -0,042 | 21,6 |
| (2 0 0) | 46,350 | 46,396 | -0,046 | 37,6 |
| (2 1 1) | 57,650 | 57,689 | -0,039 | 26,7 |
| (2 2 0) | 67,700 | 67,707 | -0,007 | 15,5 |
| (3 1 0) | 77,100 | 77,045 | 0,055 | 9,3 |
| (3 1 1) | 81,600 | 81,570 | 0,030 | 3,5 |
| (2 2 2) | 86,100 | 86,043 | 0,057 | 4,3 |

Tabela I.8 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $Sr_{0,8}Bi_{0,2}TiO_3$ com base numa malha cúbica

| (h k l) | $2\theta(\text{obs}) / ^\circ$ | $2\theta(\text{calc}) / ^\circ$ | $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$ |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| (1 0 0) | 22,500 | 22,698 | -0,198 | 10,7 |
| (1 1 0) | 32,200 | 32,317 | -0,117 | 100,0 |
| (1 1 1) | 39,800 | 39,856 | -0,056 | 25,1 |
| (2 0 0) | 46,300 | 46,354 | -0,054 | 36,4 |
| (2 1 1) | 57,600 | 57,635 | -0,035 | 26,8 |
| (2 2 0) | 67,650 | 67,641 | 0,009 | 15,0 |
| (3 1 0) | 76,950 | 76,967 | -0,017 | 9,1 |
| (3 1 1) | 81,600 | 81,485 | 0,115 | 4,0 |
| (2 2 2) | 86,000 | 85,951 | 0,049 | 5,2 |

Tabela I.9 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$ com base numa malha cúbica

| (h k l) | $2\theta(\text{obs}) / ^\circ$ | $2\theta(\text{calc}) / ^\circ$ | $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$ |
|---------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| (1 0 0) | 23,050 | 22,702 | 0,348 | 12,8 |
| (1 1 0) | 32,150 | 32,323 | -0,173 | 100,0 |
| (1 1 1) | 39,650 | 39,864 | -0,214 | 27,7 |
| (2 0 0) | 46,250 | 46,362 | -0,112 | 37,1 |
| (2 1 1) | 57,600 | 57,647 | -0,047 | 27,3 |
| (2 2 0) | 67,600 | 67,655 | -0,055 | 14,8 |
| (3 1 0) | 77,000 | 76,983 | 0,017 | 10,7 |
| (3 1 1) | 81,650 | 81,503 | 0,147 | 4,7 |
| (2 2 2) | 86,000 | 85,970 | 0,030 | 4,7 |

Apêndice II

Difratogramas referentes ao primeiro e segundo aquecimento da síntese dos óxidos da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$) e da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,0, 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$)

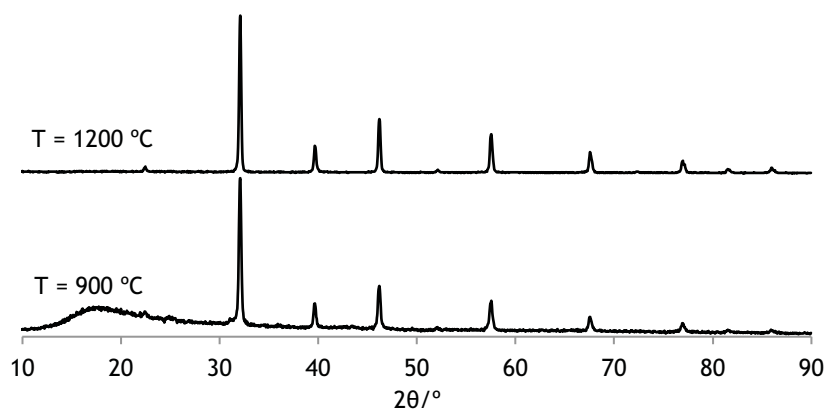


Figura II.1 - Difratogramas de raios X referentes ao primeiro e segundo aquecimento ($T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ e $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, respetivamente) da síntese do SrTiO_3

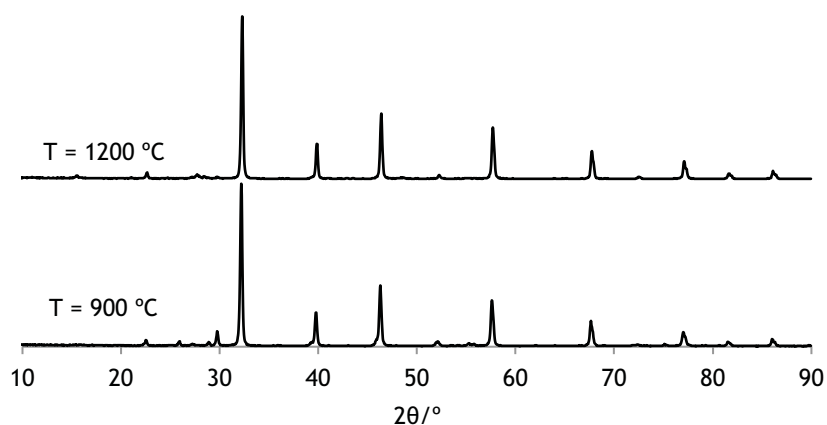


Figura II.2 - Difratogramas de raios X de pós referentes ao primeiro e segundo aquecimento ($T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ e $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, respetivamente) da síntese do $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_3$

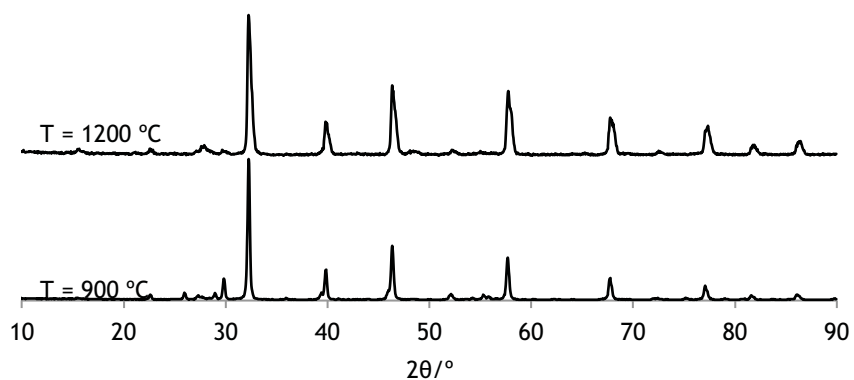


Figura II.3 - Difratomogramas de raios X referentes ao primeiro e segundo aquecimento ($T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ e $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, respetivamente) da síntese do $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$

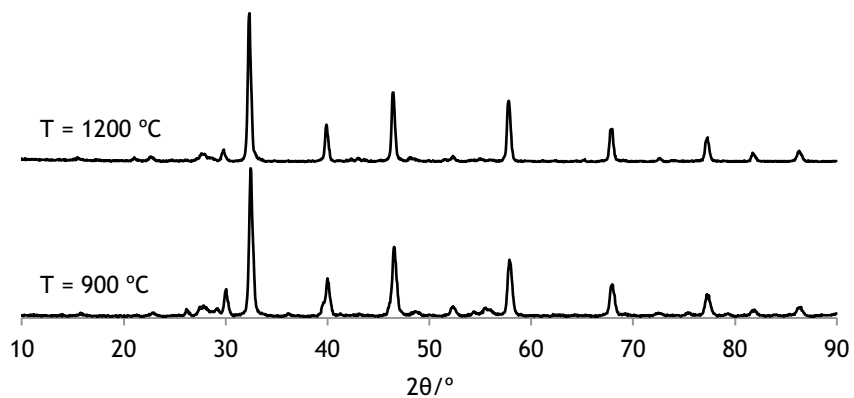


Figura II.4 - Difratomogramas de raios X referentes ao primeiro e segundo aquecimento ($T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ e $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, respetivamente) da síntese do $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{TiO}_3$

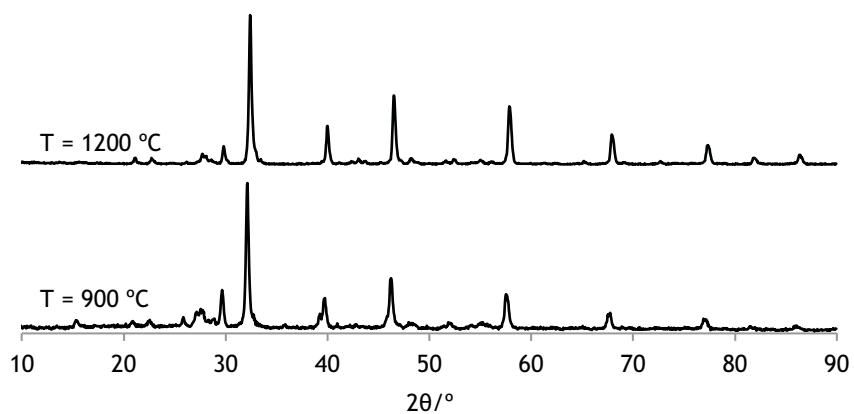


Figura II.5 - Difratomogramas de raios X referentes ao primeiro e segundo aquecimento ($T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ e $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, respetivamente) da síntese do $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{TiO}_3$

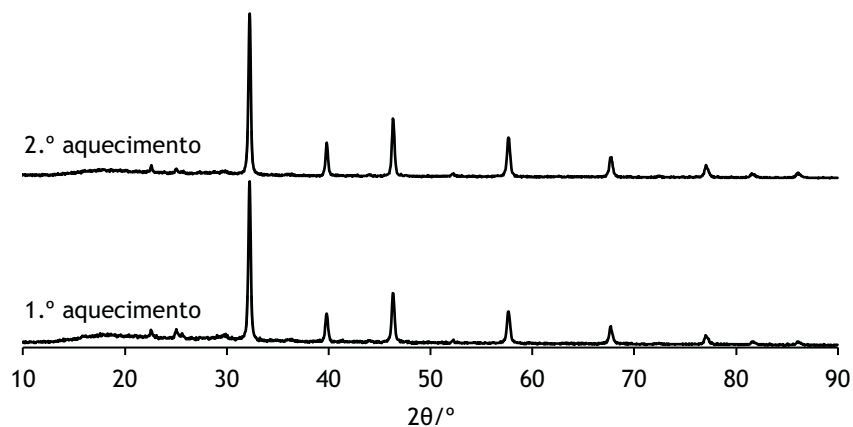


Figura II.6 - Difratomogramas de raios X referentes ao primeiro e segundo aquecimento ($T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) da síntese do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$

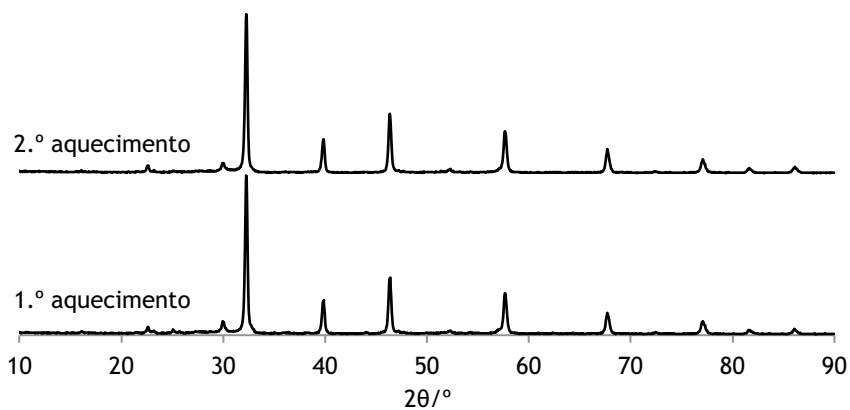


Figura II.7 - Difratomogramas de raios X referentes ao primeiro e segundo aquecimento ($T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) da síntese do $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$

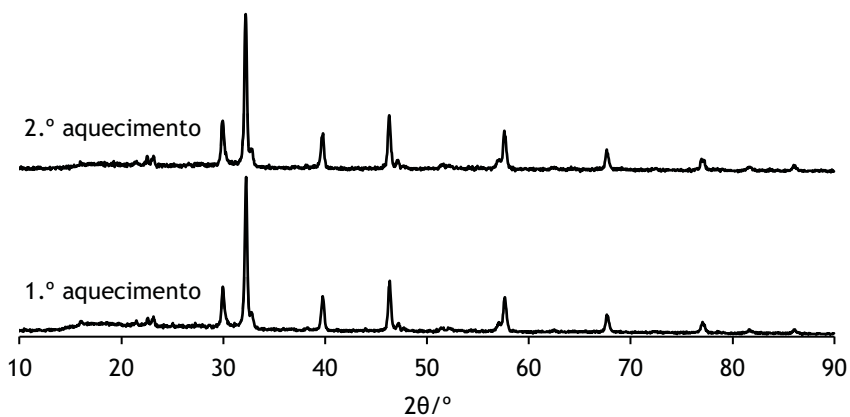


Figura II.8 - Difratomogramas de raios X referentes ao primeiro e segundo aquecimento ($T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) da síntese do $\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$

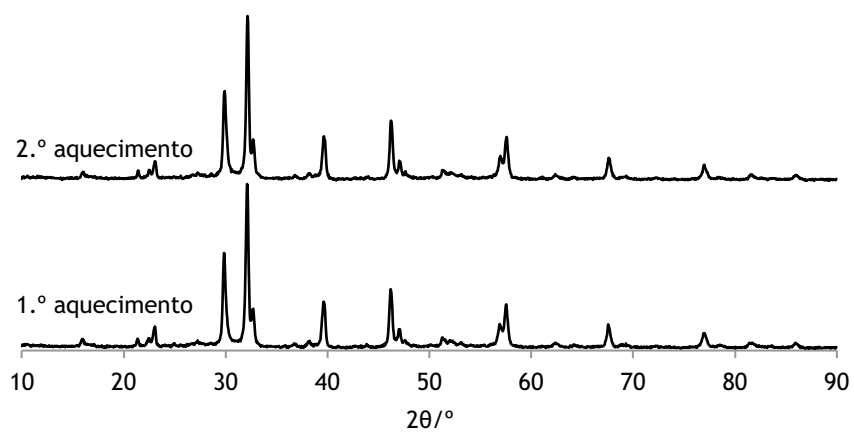


Figura II.9 - Difratomogramas de raios X referentes ao primeiro e segundo aquecimento ($T = 750^\circ\text{C}$) da síntese do $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{TiO}_3$

Apêndice III

Difratogramas referentes aos reagentes utilizados na síntese dos óxidos da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ ($x=0,0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$) e da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ ($x=0,0, 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$)

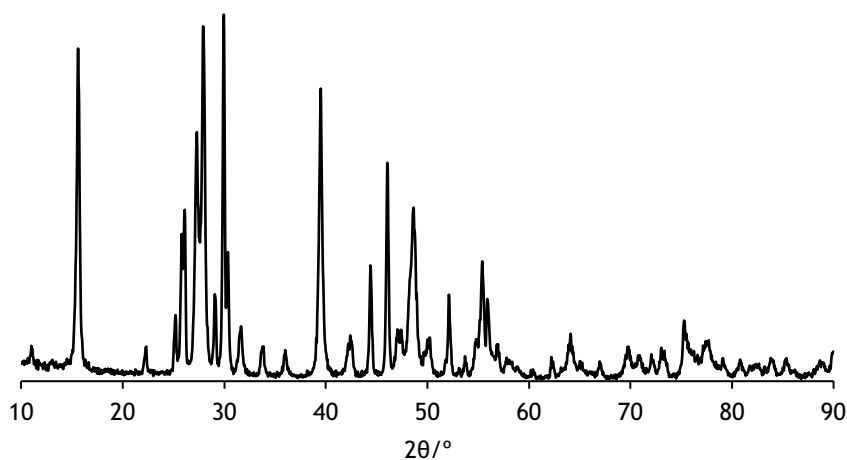


Figura III.1 - Difratograma de raios X referente ao reagente La_2O_3 utilizado na síntese da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ ($x=0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$).

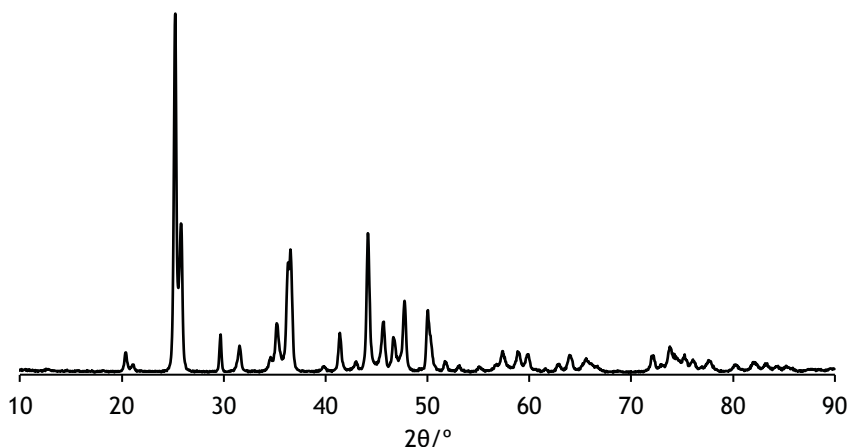


Figura III.2 - Difratograma de raios X referente ao reagente $SrCO_3$ utilizado na síntese da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ ($x=0,0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$) e da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ ($x=0,0, 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$).

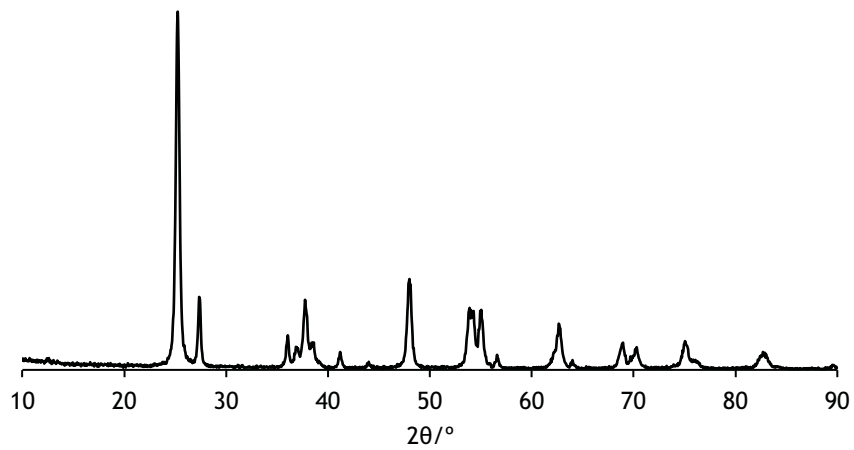


Figura III.3 - Difratoograma de raios X referente ao reagente TiO_2 utilizado na síntese da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$) e da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,0, 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$).

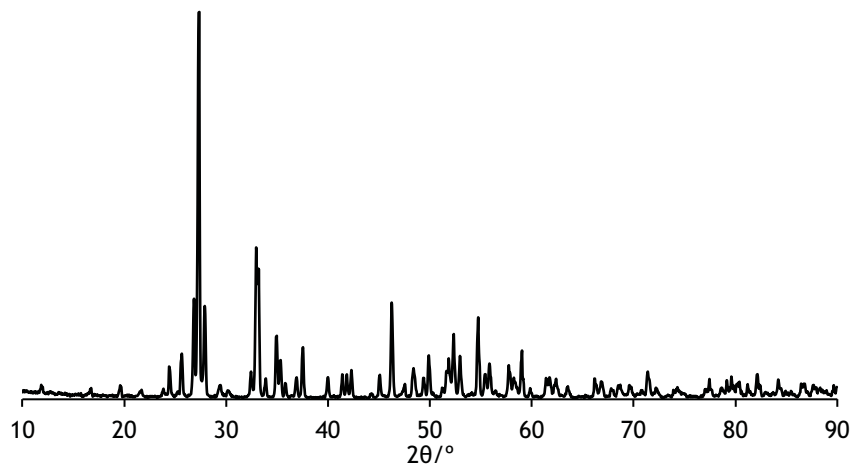
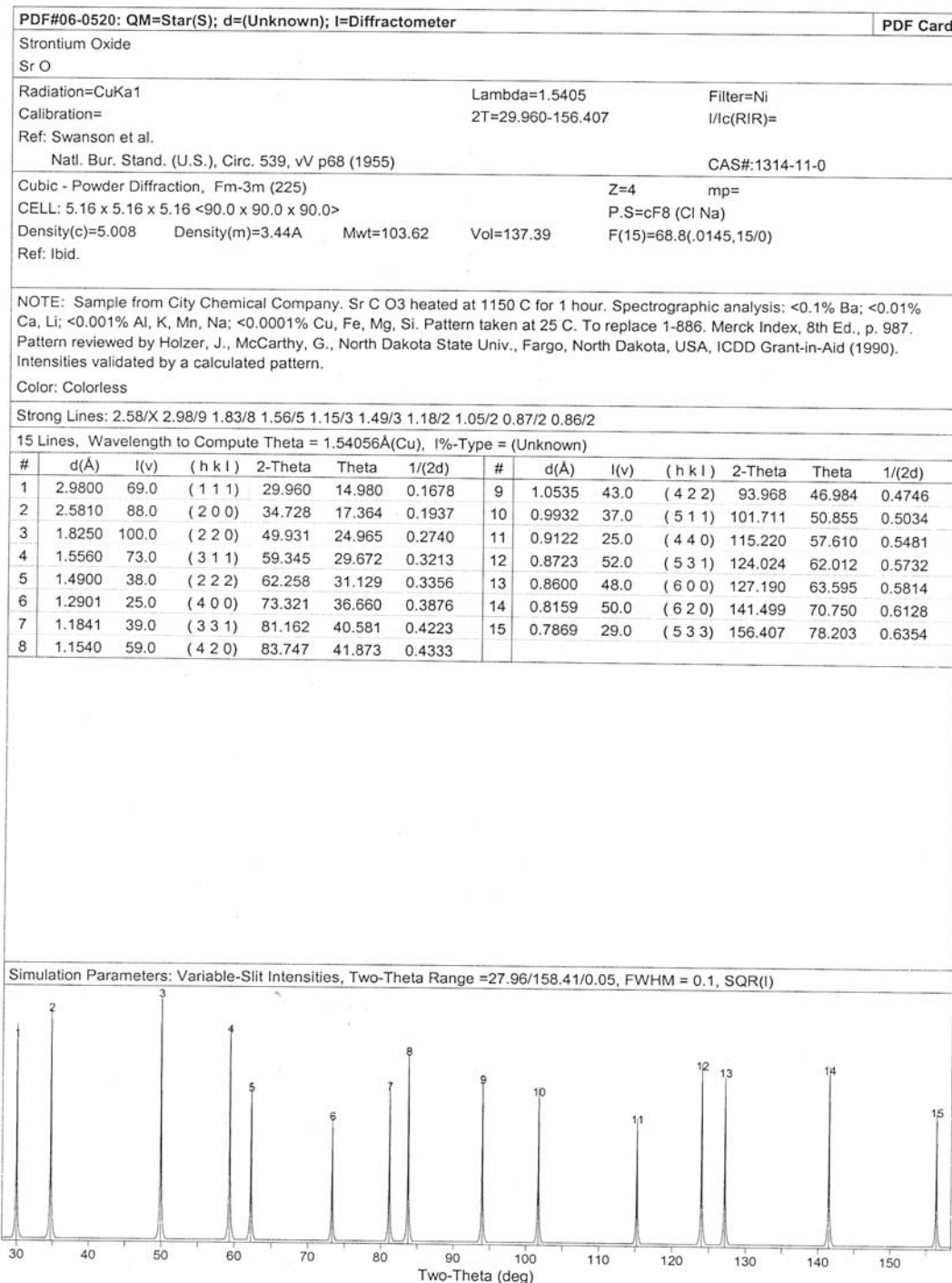


Figura III.4 - Difratoograma de raios X referente ao reagente Bi_2O_3 utilizado na síntese da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0,05, 0,1, 0,2$ e $0,3$).

Anexos



Strontium Oxide
Sr O

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5405981 Filter=
 Calibration= 2T=29.969-127.193 I/Ic(RIR)=7.41
 Ref: Reardon, B., Hubbard, C., TM-11948.
 Oak Ridge Natl. Lab. Rep. ORNL (U.S.) (1992)

Cubic - (Unknown), Fm-3m (225) Z=4 mp=
 CELL: 5.16 x 5.16 x 5.16 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=cF8 (Cl Na)
 Density(c)=5.009 Density(m)=3.44A Mwt=103.62 Vol=137.39 F(13)=445.4(.0022,13/0)
 Ref: Swanson, H., Gilfrich, N., Ugrinic, G.
 Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, v5 p68 (1955)

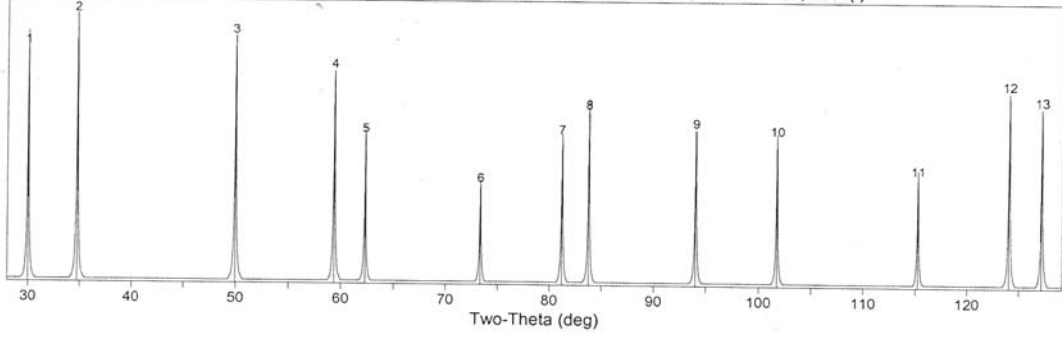
NOTE: See also 6-520.

Strong Lines: 2.58/X 2.98/9 1.82/6 1.56/4 1.15/2 1.49/2 0.87/2 0.86/2 1.18/1 1.05/1

13 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = Peak Area

| # | d(Å) | I(v) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) | # | d(Å) | I(v) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) |
|---|--------|-------|---------|---------|--------|--------|----|--------|------|---------|---------|--------|--------|
| 1 | 2.9791 | 77.0 | (1 1 1) | 29.969 | 14.985 | 0.1678 | 8 | 1.1538 | 42.0 | (4 2 0) | 83.767 | 41.884 | 0.4334 |
| 2 | 2.5802 | 100.0 | (2 0 0) | 34.739 | 17.370 | 0.1938 | 9 | 1.0532 | 34.0 | (4 2 2) | 93.997 | 46.999 | 0.4747 |
| 3 | 1.8244 | 85.0 | (2 2 0) | 49.949 | 24.974 | 0.2741 | 10 | 0.9930 | 31.0 | (5 1 1) | 101.736 | 50.868 | 0.5035 |
| 4 | 1.5559 | 63.0 | (3 1 1) | 59.348 | 29.674 | 0.3214 | 11 | 0.9122 | 17.0 | (4 4 0) | 115.226 | 57.613 | 0.5481 |
| 5 | 1.4896 | 31.0 | (2 2 2) | 62.278 | 31.139 | 0.3357 | 12 | 0.8722 | 53.0 | (5 3 1) | 124.044 | 62.022 | 0.5732 |
| 6 | 1.2900 | 14.0 | (4 0 0) | 73.328 | 36.664 | 0.3876 | 13 | 0.8600 | 45.0 | (6 0 0) | 127.193 | 63.597 | 0.5814 |
| 7 | 1.1838 | 31.0 | (3 3 1) | 81.187 | 40.594 | 0.4224 | | | | | | | |

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =27.97/129.19/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)



Tausonite, syn (Perovskite)
 Sr Ti O₃

Radiation=CuKa1 Lambda=1.5405 Filter=Ni
 Calibration= 2T=22.783-150.136 I/c(RIR)=6.22
 Ref: Swanson, H., Fuyat.
 Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, v3 p44 (1954)

Cubic - (Unknown), Pm-3m (221) Z=1 mp=
 CELL: 3.905 x 3.905 x 3.905 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=cP5 (?)
 Density(c)=5.116 Density(m)=4.72A Mwt=183.52 Vol=59.55 F(18)=47.2(.0182,21/0)
 Ref: Ibid.

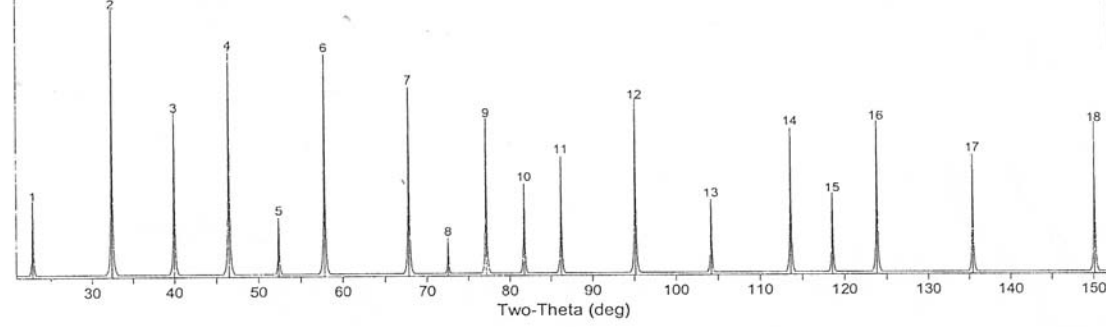
NOTE: Sample from Nat. Lead Co. Spectrographic analysis: <0.01% Al, Ba, Ca, Si; <0.001% Cu, Mg. Pattern taken at 25 C. To replace 5-634 and 40-1500.

Strong Lines: 2.76/X 1.95/5 1.59/4 2.25/3 1.38/3 1.04/2 1.24/2 3.90/1 0.92/1 0.87/1

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

| # | d(Å) | I(v) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) | # | d(Å) | I(v) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) |
|---|--------|-------|---------|---------|--------|--------|----|--------|------|---------|---------|--------|--------|
| 1 | 3.9000 | 8.0 | (1 0 0) | 22.783 | 11.391 | 0.1282 | 10 | 1.1774 | 12.0 | (3 1 1) | 81.721 | 40.861 | 0.4247 |
| 2 | 2.7590 | 100.0 | (1 1 0) | 32.424 | 16.212 | 0.1812 | 11 | 1.1273 | 20.0 | (2 2 2) | 86.204 | 43.102 | 0.4435 |
| 3 | 2.2530 | 37.0 | (1 1 1) | 39.984 | 19.992 | 0.2219 | 12 | 1.0437 | 42.0 | (3 2 1) | 95.127 | 47.564 | 0.4791 |
| 4 | 1.9520 | 71.0 | (2 0 0) | 46.483 | 23.242 | 0.2561 | 13 | 0.9765 | 8.0 | (4 0 0) | 104.150 | 52.075 | 0.5120 |
| 5 | 1.7460 | 5.0 | (2 1 0) | 52.357 | 26.178 | 0.2864 | 14 | 0.9205 | 30.0 | (4 1 1) | 113.609 | 56.804 | 0.5432 |
| 6 | 1.5940 | 69.0 | (2 1 1) | 57.794 | 28.897 | 0.3137 | 15 | 0.8959 | 9.0 | (3 3 1) | 118.585 | 59.292 | 0.5581 |
| 7 | 1.3810 | 50.0 | (2 2 0) | 67.803 | 33.902 | 0.3621 | 16 | 0.8731 | 32.0 | (4 2 0) | 123.826 | 61.913 | 0.5727 |
| 8 | 1.3020 | 2.0 | (3 0 0) | 72.543 | 36.272 | 0.3840 | 17 | 0.8325 | 20.0 | (3 3 2) | 135.416 | 67.708 | 0.6006 |
| 9 | 1.2350 | 34.0 | (3 1 0) | 77.175 | 38.587 | 0.4049 | 18 | 0.7972 | 31.0 | (4 2 2) | 150.136 | 75.068 | 0.6272 |

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =20.78/152.14/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)



Lanthanum Titanium Oxide
La2 Ti2 O7

Radiation=CuKα1 Lambda=1.540598 Filter=
 Calibration=Internal(Ag) 2T=6.879-62.290 I/Ic(RIR)=1.70
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, v15 p35 (1978)

Monoclinic - Powder Diffraction, P21/* (11) Z=4 mp=
 CELL: 13.015 x 5.5456 x 7.817 <90.0 x 98.64 x 90.0> P.S=mP44 (?)
 Density(c)=5.782 Density(m)=5.84A Mwt=485.61 Vol=557.80 F(30)=49.2(.0083,73/0)
 Ref: Ibid.

NOTE: Made by heating La (C2 H3 O2)3 11.5 H2 O and Ti O2 at 1400 C for one hour, followed by regrinding and heating to 1500 C for 5 hours. Pattern at 25 C. To replace 27-1182.

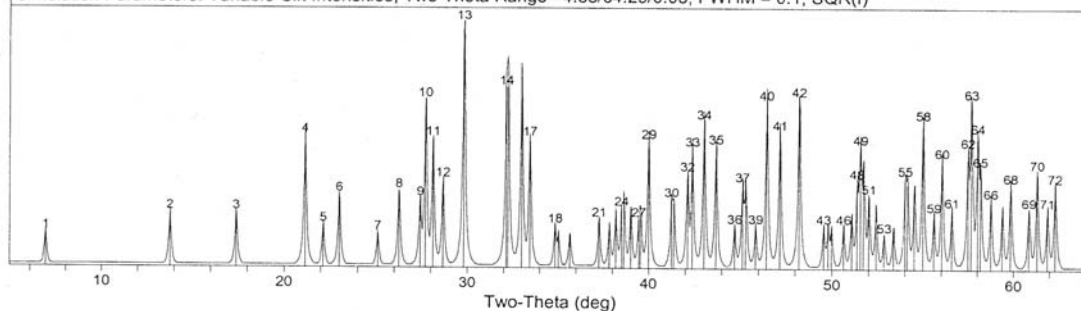
Color: Colorless

Strong Lines: 3.00/X 2.71/6 3.22/5 2.78/5 2.77/5 4.20/4 3.17/3 1.95/3 1.89/3 2.68/3

72 Lines. Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-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 | 12.8400 | 2.0 | (1 0 0) | 6.879 | 25 | 2.3290 | 8.0 | (-3 2 0) | 38.627 | 49 | 1.7718 | 25.0 | (1 1 4) | 51.538 |
| 2 | 6.4260 | 5.0 | (2 0 0) | 13.769 | 26 | 2.3070 | 6.0 | (4 0 2) | 39.010 | 50 | 1.7664 | 19.0 | (-7 0 2) | 51.707 |
| 3 | 5.0950 | 5.0 | (1 1 0) | 17.391 | 27 | 2.2820 | 4.0 | (-3 2 1) | 39.455 | 51 | 1.7572 | 9.0 | (-7 1 1) | 51.998 |
| 4 | 4.2010 | 29.0 | (-2 1 0) | 21.131 | 28 | 2.2770 | 5.0 | (2 0 3) | 39.545 | 52 | 1.7447 | 7.0 | (7 1 0) | 52.399 |
| 5 | 4.0140 | 3.0 | (-3 0 1) | 22.127 | 29 | 2.2530 | 27.0 | (-1 2 2) | 39.984 | 53 | 1.7309 | 2.0 | (7 0 1) | 52.849 |
| 6 | 3.8640 | 9.0 | (0 0 2) | 22.998 | 30 | 2.1870 | 8.0 | (-2 2 2) | 41.245 | 54 | 1.7156 | 3.0 | (2 3 1) | 53.357 |
| 7 | 3.5460 | 2.0 | (2 1 1) | 25.092 | 31 | 2.1810 | 7.0 | (3 2 1) | 41.364 | 55 | 1.6967 | 14.0 | (6 2 0) | 54.000 |
| 8 | 3.3920 | 10.0 | (3 1 0) | 26.251 | 32 | 2.1440 | 15.0 | (6 0 0) | 42.111 | 56 | 1.6933 | 12.0 | (2 1 4) | 54.117 |
| 9 | 3.2510 | 8.0 | (-3 1 1) | 27.412 | 33 | 2.1310 | 24.0 | (-5 1 2) | 42.380 | 57 | 1.6821 | 12.0 | (6 1 2) | 54.507 |
| 10 | 3.2170 | 47.0 | (4 0 0) | 27.707 | 34 | 2.1008 | 36.0 | (-4 2 0) | 43.020 | 58 | 1.6691 | 36.0 | (3 0 4) | 54.967 |
| 11 | 3.1720 | 28.0 | (-1 1 2) | 28.108 | 35 | 2.0711 | 25.0 | (-3 2 2) | 43.668 | 59 | 1.6522 | 5.0 | (7 1 1) | 55.578 |
| 12 | 3.1120 | 13.0 | (2 0 2) | 28.662 | 36 | 2.0261 | 3.0 | (-4 1 3) | 44.689 | 60 | 1.6402 | 20.0 | (1 3 2) | 56.020 |
| 13 | 2.9950 | 100.0 | (-2 1 2) | 29.807 | 37 | 2.0078 | 12.0 | (-6 0 2) | 45.119 | 61 | 1.6256 | 6.0 | (5 2 2) | 56.568 |
| 14 | 2.7820 | 54.0 | (4 1 0) | 32.148 | 38 | 2.0007 | 12.0 | (6 1 0) | 45.288 | 62 | 1.6025 | 24.0 | (4 3 0) | 57.459 |
| 15 | 2.7740 | 54.0 | (0 2 0) | 32.243 | 39 | 1.9783 | 3.0 | (4 2 1) | 45.830 | 63 | 1.5977 | 47.0 | (-1 2 4) | 57.648 |
| 16 | 2.7130 | 61.0 | (2 1 2) | 32.989 | 40 | 1.9542 | 46.0 | (-1 0 4) | 46.428 | 64 | 1.5889 | 30.0 | (2 3 2) | 57.997 |
| 17 | 2.6770 | 28.0 | (3 0 2) | 33.445 | 41 | 1.9264 | 31.0 | (-4 2 2) | 47.138 | 65 | 1.5851 | 17.0 | (0 2 4) | 58.150 |
| 18 | 2.5730 | 3.0 | (5 0 0) | 34.840 | 42 | 1.8865 | 48.0 | (5 2 0) | 48.198 | 66 | 1.5708 | 8.0 | (7 0 2) | 58.730 |
| 19 | 2.5600 | 2.0 | (-5 0 1) | 35.022 | 43 | 1.8385 | 3.0 | (1 2 3) | 49.539 | 67 | 1.5554 | 6.0 | (4 2 3) | 59.370 |
| 20 | 2.5160 | 2.0 | (4 1 1) | 35.655 | 44 | 1.8302 | 3.0 | (1 3 0) | 49.779 | 68 | 1.5446 | 12.0 | (-8 1 0) | 59.827 |
| 21 | 2.4110 | 4.0 | (3 1 2) | 37.264 | 45 | 1.8240 | 3.0 | (0 1 4) | 49.960 | 69 | 1.5211 | 6.0 | (3 3 2) | 60.848 |
| 22 | 2.3760 | 3.0 | (2 2 1) | 37.833 | 46 | 1.8018 | 3.0 | (-3 2 3) | 50.619 | 70 | 1.5110 | 16.0 | (7 1 2) | 61.299 |
| 23 | 2.3550 | 5.0 | (-1 1 3) | 38.184 | 47 | 1.7873 | 5.0 | (5 2 1) | 51.059 | 71 | 1.4984 | 6.0 | (4 1 4) | 61.870 |
| 24 | 2.3360 | 6.0 | (0 1 3) | 38.506 | 48 | 1.7772 | 13.0 | (2 3 0) | 51.370 | 72 | 1.4893 | 12.0 | (6 2 2) | 62.290 |

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =4.88/64.29/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)



Lanthanum Titanium Oxide
La Ti O3

Radiation=CuKα1 Lambda=1.54060 Filter=
 Calibration= 2θ=22.665-85.796 I/c(RIR)=11.24
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

Cubic - (Unknown), Pm-3m (221) Z=1 mp=
 CELL: 3.92 x 3.92 x 3.92 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S.=cP5 (?)
 Density(c)=6.472 Density(m)=6.09A Mwt=234.80 Vol=60.24 F(11)=999.9(0001,11/0)
 Ref: Kestigian, M., Ward, R.
 J. Am. Chem. Soc., v76 p6027 (1954)

FIZ=028908: No R value given. At least one TF missing. The Preparation of Lanthanum Titanium Oxide, La Ti O3

Strong Lines: 2.77/1 1.96/3 1.60/3 2.26/2 3.92/2 1.39/1 1.24/1 1.75/1 1.18/1 1.13/1

11 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = Peak Height

| # | d(Å) | I(v) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) | # | d(Å) | I(v) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) |
|---|--------|-------|---------|---------|--------|--------|----|--------|------|---------|---------|--------|--------|
| 1 | 3.9200 | 15.1 | (1 0 0) | 22.665 | 11.332 | 0.1276 | 7 | 1.3859 | 27.0 | (2 2 0) | 67.530 | 33.765 | 0.3608 |
| 2 | 2.7719 | 100.0 | (1 1 0) | 32.269 | 16.134 | 0.1804 | 8 | 1.3067 | 7.2 | (2 2 1) | 72.243 | 36.121 | 0.3827 |
| 3 | 2.2632 | 27.7 | (1 1 1) | 39.796 | 19.898 | 0.2209 | 9 | 1.2396 | 21.9 | (3 1 0) | 76.835 | 38.418 | 0.4034 |
| 4 | 1.9600 | 41.4 | (2 0 0) | 46.283 | 23.141 | 0.2551 | 10 | 1.1819 | 10.6 | (3 1 1) | 81.343 | 40.671 | 0.4230 |
| 5 | 1.7531 | 12.6 | (2 1 0) | 52.130 | 26.065 | 0.2852 | 11 | 1.1316 | 8.8 | (2 2 2) | 85.796 | 42.898 | 0.4418 |
| 6 | 1.6003 | 49.9 | (2 1 1) | 57.544 | 28.772 | 0.3124 | | | | | | | |

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =20.66/87.8/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)

