



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

**Síntese e caracterização de compostos da série
 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Sua aplicação como filmes
fotocatalíticos na degradação do corante Acid
Orange 7**

Vânia Alexandra Morgado Marques

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

Orientador: Prof. Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco

Covilhã, outubro de 2015

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante A07 (Acid Orange 7)

*“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano”
Isaac Newton*

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado teve importantes apoios e incentivos, que tornaram a sua realização possível e real, e aos quais estarei eternamente agradecida.

À Professora Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco, pela sua orientação, apoio, disponibilidade e colaboração total em solucionar dúvidas e problemas que surgiram ao longo da realização deste trabalho, pelas opiniões e críticas, e principalmente pelo saber que transmitiu.

Agradeço também à Engenheira Ana Paula Gomes, João Matos e João Nuno do Centro Ótico da Universidade da Beira Interior.

Às minhas colegas de laboratório, Maria João e em especial à Ana Matos pela disponibilidade, ajuda e companheirismo que me concederam durante as horas passadas no laboratório.

Aos meus amigos e colegas, não menciono nomes porque eles sabem quem são, amigos que estiveram ao meu lado durante esta fase, pela força e apoio nos momentos mais difíceis.

Por último, e com consciência que sozinha nada disto teria sido possível, dirijo um agradecimento especial à minha família, pelo seu apoio incondicional, incentivo, amizade, paciência e ajuda demonstrada na superação de obstáculos que surgiram nesta etapa da minha vida. A eles dedico este trabalho, pelo modelo de coragem que representam. Sem eles nada disto seria possível!

Obrigada a todos!

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Resumo

O desenvolvimento de materiais nano estruturados tem interesse nas áreas da ciência, tecnologia e inovação, principalmente no que concerne aos materiais cerâmicos avançados. Materiais constituídos por óxidos do tipo perovskite (ABO₃) são desenvolvidos para vários tipos de aplicação como filmes catalíticos, fotocatalíticos e como elétrodos, quer como cátodos quer como ânodos.

Os óxidos SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃ e SrFeO₃ foram sintetizados por via sólida através do método cerâmico, sendo a temperatura final de síntese 1200°C. A caracterização estrutural dos compostos obtidos na forma de pós foi feita por DRX, a caracterização morfológica por SEM e TEM.

Foram preparados filmes dos compostos sintetizados, em substrato de espuma de níquel, pelo método de “slurry-paint” usando como dispersante Triton X-100. A caracterização morfológica dos filmes foi feita por SEM. Prepararam-se igualmente filmes imobilizando partículas de TiO₂ comercial, de modo a comparar o desempenho fotocatalítico dos pós sintetizados, com estrutura perovskite, com o do fotocatalisador mais referido na literatura, o TiO₂. Todos estes filmes foram usados como fotocatalisadores, recorrendo a radiação U.V. de 254 nm, para a degradação de soluções de corante Acid Orange 7 (A07). A monitorização das degradações foi realizada por medidas de espectrofotometria do ultravioleta e visível.

Dos compostos com estrutura tipo perovskite sintetizados, o que apresentou maior remoção de absorvância ao fim dos ensaios de 6 h, foi o SrFeO₃. No entanto, o melhor resultado obtido foi com o composto comercial TiO₂. Na série de perovskites estudadas, os resultados obtidos indicam um aumento de efeito fotocatalítico com o aumento do teor de Fe. Para os compostos SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, e SrFeO₃ e TiO₂ as percentagens de remoções de absorvância ao fim das 6 h, foram de 84,8, 90,0, 95,4 e 96,8 % respetivamente.

Palavras-chave

Perovskite, Corante A07, fotodegradação, filmes catalíticos, SrTiO₃, SrFeO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, TiO₂.

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Abstract

The development of nano-structured materials has been of great interest in the scientific, technological and innovation areas, particularly regarding advanced ceramic materials. Materials constituted from perovskite-type oxide (ABO₃) are developed for various types of applications, such as catalytic or photocatalytic films, and electrodes, as cathodes or as anodes.

The SrTiO₃ oxide, SrFeO₃ and SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃ were synthesized by solid route with the ceramic method, and the final synthesis temperature reached 1200°C. The structural characterization of the compounds, which were obtained in the form of powders, was prepared by XRD, and the morphological characterization by SEM and TEM.

Films were prepared from the synthesized compounds in nickel foam substrate by using the slurry-paint method and the Triton X-100 was used as a dispersant. The morphological characterization of the films was made by SEM. Films were also prepared by immobilizing commercial TiO₂ particles in order to compare the photocatalytic performance of the synthesized powders with the perovskite structure, with the most popular photocatalyst in scientific literature - the TiO₂. All of the films were used as photocatalysts, by using 254 nm UV radiations for the degradation of the Acid Orange 7 dye solution (A07). The degradation was monitored by the action of ultraviolet and visible spectrophotometry.

SrFeO₃ showed the highest absorbance removal, within the synthesized perovskite - type structure compounds, after 6 hours of assays. However, the best result was obtained with the commercial TiO₂ compound. In the perovskites series studied, the results indicate an increase of photocatalytic effect with an increase of the Fe content. The percentages of absorbance removal after 6 hours of assays for the compounds SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, SrFeO₃ and TiO₂, were 84.8; 90.0; 95.4 and 96.8 % respectively.

Keywords

Perovskite, Dye A07, photodegradation, catalytic films, SrTiO₃, SrFeO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, TiO₂.

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Índice

Lista de figuras.....	XIII
Lista de tabelas	XV
Lista de acrónimos	XVII
CAPÍTULO 1- Introdução	1
CAPÍTULO 2- Revisão bibliográfica.....	5
2.1 Materiais de estrutura Perovskite	7
2.2 Propriedades estruturais dos compostos da série SrTi _{1-x} Fe _x O ₃	9
2.3 Propriedades estruturais do composto TiO ₂	11
2.4 Fotocatálise Heterogénea	12
2.5 Corantes	14
2.5.1 Problemas ambientais e Toxicidade provocada pelos corantes	15
2.5.2 Corante Acid Orange 7 (AO7)	16
CAPÍTULO 3- Materiais e métodos	19
3.1 Equipamentos	21
3.2 Reagentes.....	25
3.3 Método de síntese de pós cerâmicos.....	26
3.4 Método de “Slurry-paint” para preparação dos filmes SrTiO ₃ , SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ , SrFeO ₃ e TiO ₂	28
3.5 Técnicas de caracterização dos pós e dos filmes.....	29
3.5.1 Difração de Raios-X de pós	29
3.5.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	30
3.5.3 Microscopia eletrónica de transmissão (TEM).....	31
3.6 Ensaio de fotodegradação do corante AO7	32
3.7 Espectrofotometria de ultravioleta-visível	322
CAPÍTULO 4- Resultados e discussão	35
4.1 Análise estrutural dos compostos da série SrFe _x Ti _{1-x} O ₃ e do TiO ₂	37
4.2 Análise morfológica dos pós de SrTiO ₃ , SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ e SrFeO ₃ , por Microscopia eletrónica de transmissão (TEM).....	40
4.3 Análise morfológica dos pós de SrTiO ₃ , SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ , SrFeO ₃ e TiO ₂ por Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	40

4.4 Análise morfológica dos filmes de SrTiO ₃ , SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ , SrFeO ₃ e TiO ₂ por Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	42
4.5 Análise da remoção de absorvância nos ensaios de fotólise e de fotocatalise	47
4.5.1 Análise dos ensaios de Fotólise da solução de A07	47
4.5.2 Análise dos ensaios fotocatalíticos com os vários filmes	49
CAPÍTULO 5- Conclusões e Propostas de trabalho futuras	59
5.1 Conclusões	61
5.2 Propostas de trabalho futuras	62
Referências bibliográficas	63
Anexos	73
Anexo I- TiO ₂ (Ficheiro PDF#21-1272 (Anatase) e PDF#21-1276 (Rutilo))	75
Anexo II- Ficheiro PDF#33-0664 (Fe ₂ O ₃) e PDF#05-0418 (SrCO ₃)	77
Anexo III Ficheiro PDF#35-0734 (SrTiO ₃) e PDF#34-1335 (SrFeO _{3-x})	79
Apêndice	82
Apêndice I- Ficheiros de resultados de refinamento de parâmetros de unidade de célula referentes aos compostos da série SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ utilizando o Programa UnitCell	84
Apêndice II- Difratogramas dos raios-x dos pós de Fe ₂ O ₃ e SrCO ₃	88
Apêndice III- Difratogramas dos raios-x dos pós da série SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ à T= 900°C	89
Apêndice IV- Microscopia realizada por Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) da Placa de espuma de Níquel	90

Lista de Figuras

CAPÍTULO 2

Figura 2.1- Representação esquemática da estrutura perovskite de fórmula química ABO ₃	7
Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura perovskite do composto SrTiO ₃	9
Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura perovskite do composto SrTi _{1-x} Fe _x O ₃	11
Figura 2.4 - Representação das duas principais formas cristalinas do TiO ₂ , (a) Anatase e (b) Rutilo	11
Figura 2.5 - Esquema de um semiconductor quando irradiado com energia	13
Figura 2.6 - Espécies do corante AO7 presentes em solução aquosa	16

CAPÍTULO 3

Figura 3.1- Forno tubular de alta temperatura (STF)	21
Figura 3.2 - Barquinhas de alumina Al ₂ O ₃	21
Figura 3.3 - Balança analítica	22
Figura 3.4 - Placa de aquecimento	22
Figura 3.5 - Espectrofotômetro de Uv-Vis	22
Figura 3.6 - Célula fotocatalítica	23
Figura 3.7 - Microscópio Eletrônico de Varrimento (SEM)	23
Figura 3.8 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM).....	23
Figura 3.9 - Lâmpada germicida de baixa pressão PL-S	24
Figura 3.10 - Placa de espuma de níquel	24
Figura 3.11 - Aparelho DRX, DMAX III/C ⁴	24
Figura 3.12 - Planos cristalográficos paralelos descritos por índices de Miller <i>hkl</i>	29
Figura 3.13 - Esquema simplificado de um equipamento utilizado para microscopia eletrônica de varrimento	31

CAPÍTULO 4

Figura 4.1- Difratoograma dos pós de SrTiO ₃ obtidos à temperatura de 1200°C.....	37
Figura 4.2- Difratoograma dos pós de SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ obtidos à temperatura de 1200°C.....	37
Figura 4.3- Difratoograma dos pós de SrFeO ₃ obtidos à temperatura de 1200°C	38
Figura 4.4- Variação do parâmetro de malha com x da série SrTi _{1-x} Fe _x O ₃	39
Figura 4.5- Difratoograma do TiO ₂ comercial	39
Figura 4.6- Imagem de TEM dos pós de SrTiO ₃ , SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ e SrFeO ₃	40
Figura 4.7 - Micrografias dos pós de SrTiO ₃ com ampliação de (a) 2000X, (b) 7000X e (c) 10 000X	41

Figura 4.8 - Micrografias dos pós SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ com ampliação de (a) 2000X, (b) 7000X e (c) 10 000X.....	41
Figura 4.9 - Micrografias dos pós de SrFeO ₃ com ampliação de (a) 2000X, (b) 7000X e (c) 10 000X	42
Figura 4.10 - Micrografias do filme de SrTiO ₃ com ampliação de (a) 60X, (b) 200X, (c) 800X, (d) 3000X e (e) 5000X.....	43
Figura 4.11 - Micrografia do filme de SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ com ampliação de (a) 60X, (b) 200X, (c) 800X, (d) 3000X e (e) 5000X	44
Figura 4.12 - Micrografia do filme de SrFeO ₃ com ampliação de (a) 60X, (b) 200X, (c) 800X, (d) 3000X e (e) 5000X.....	45
Figura 4.13 - Micrografia do filme de TiO ₂ com ampliação de (a) 60X, (b) 200X, (c) 800X, (d) 3000X e (e) 5000X.....	46
Figura 4.14- Espectros referente a um ensaio de fotólise da solução de AO7, 25 mgL ⁻¹	48
Figura 4.15- Espectros de UV-Vis da solução de corante AO7, no ensaio de fotocatalise com o filme de SrTiO ₃	49
Figura 4.16- Comparação de Absorvância relativa, ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de AO7, com um de fotocatalise usando o filme de SrTiO ₃	50
Figura 4.17- Espectros de UV-Vis da solução de corante AO7, no ensaio de fotocatalise com o filme de SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	51
Figura 4.18- Comparação de Absorvância relativa, ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de AO7, com um de fotocatalise usando o filme de SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	52
Figura 4.19- Espectros de UV-Vis da solução de corante AO7, no ensaio de fotocatalise com o filme de SrFeO ₃	52
Figura 4.20- Comparação de Absorvância relativa, ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de AO7, com um de fotocatalise usando o filme de SrFeO ₃	53
Figura 4.21- Espectros de UV-Vis da solução de corante AO7, no ensaio de fotocatalise com o filme de TiO ₂	54
Figura 4.22- Comparação de Absorvância relativa, ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de AO7, com um de fotocatalise usando o filme de TiO ₂	55
Figura 4.23- Comparação de Absorvância relativa, ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de AO7, com um de fotocatalise usando os filme de SrTiO ₃ , SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃ , SrFeO ₃ e TiO ₂	56

Lista de Tabelas

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 - Propriedades típicas de óxidos tipo perovskites8

Tabela 2.2 - Métodos de síntese utilizados na obtenção do composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃..... 10

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 - Lista de reagentes utilizados ao longo da parte experimental 25

Tabela 3.2- Materiais de partida e algumas das suas características físico-químicas 25

Tabela 3.3 - Principais características do azo corante AO7..... 26

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 - Parâmetros de unidade de malha experimentais e publicados por Ghaffari et al., 2012 38

Tabela 4.2 - Dados de remoção da cor da solução do corante AO7, num ensaio de fotólise... 48

Tabela 4.3 - Absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante AO7 48

Tabela 4.4 - Absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante AO7, no ensaio fotocatalítico com o filme de SrTiO₃..... 50

Tabela 4.5 - Absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante AO7, no ensaio fotocatalítico com o filme de SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃..... 51

Tabela 4.6 - Absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante AO7, no ensaio fotocatalítico com o filme de SrFeO₃ 53

Tabela 4.7 - Absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante AO7, no ensaio fotocatalítico com o filme de TiO₂ 54

Tabela 4.8 - Valores de Abs/Abs₀, a 484 nm, da fotocatalise dos filmes de SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, SrFeO₃ e TiO₂, e da fotólise do mesmo corante - AO7..... 55

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Lista de Acrónimos

A07	Acid Orange 7
ABO ₃	Óxido tipo perovesquite
Abs	Absorvância da solução
Abs ₀	Absorvância da solução inicial
a, b e c	Parâmetros da célula unitária
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
b	Caminho que a luz percorre na amostra
c	Concentração da amostra
c.d.o	Comprimento de onda
C.I.	Colour Index
CCD	Dispositivo de carga acoplada
DRX/XRD	Difração de raios-X /X-ray diffraction
DL50	Dose Letal 50%
d	Distância interplanar
dSEM	Espessura medida na imagem de SEM da secção transversal do filme.
eV	Electrão volt
e ⁻	eletrão
gap	hiato
<i>hv</i>	Energia do fóton
h	Constante de Planck
I ₀	Intensidade da radiação incidente
I	Intensidade da radiação transmitida
kV	Kilovolt
Log	Logaritmo de base 10
MeV	Megaelectrão volt
nm	Nanómetro
n	Ordem de difração

SOFC	Célula a combustível de óxido sólido (do inglês solid oxide fuel cell)
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (do inglês Scanning Electron Microscopy)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês Transmission Electron Microscopy)
T	Temperatura
t	Tempo
T	Transmitância
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
w	Filamento de tungstênio
XAS	Espectroscopia de absorção de raios-X
XPS	Espectroscopia de fotoelectrões excitados por raios-X
θ	Ângulo de Bragg
(h k l)	Índices de Miller (índices de planos atômicos)
λ	Comprimento de onda
%	Porcentagem
ε	Absortividade
ρ	Densidade

CAPÍTULO 1
Introdução

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Recentemente a preocupação com o meio ambiente tem vindo a aumentar, sendo necessário procurar alternativas de tratamento de efluentes mais adequadas, tanto a nível económico, como ambiental.

Os corantes são um dos maiores contaminantes das matrizes aquosas, pois são produzidos em larga escala e utilizados extensivamente em várias áreas da tecnologia, tais como indústria têxtil, do couro, da produção de papel, da tecnologia alimentar, transformadora, entre outras (Malik et al., 2007; Martinez-Huitle e Brillas, 2009).

Como os corantes, em geral, apresentam elevada estabilidade à luz solar, resistência ao ataque microbiológico e à temperatura, a maioria não é degradada. Estes tornam-se parte integrante dos efluentes industriais, não só devido ao grande volume de produção, mas também como resultado do seu carácter lento de biodegradação e descoloração (Rauf e Ashraf, 2009; Luan et al., 2011).

Alguns métodos de tratamento recorrem ao uso de materiais que podem ser utilizados em tratamentos de efluentes por fotocatalise, electrocatalise ou fotoeletrocatalise. Assim, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados tem vindo a despertar grande interesse nas áreas da ciência, tecnologia e inovação, principalmente no que concerne aos materiais cerâmicos avançados.

Neste trabalho vão ser estudados compostos com estrutura tipo perovskite com fórmula ABO₃ pois têm despertado continuamente grande interesse na pesquisa científica devido às suas várias propriedades incomuns. A série SrTi_{1-x}Fe_xO₃ e o TiO₂ têm sido estudados para aplicações tecnológicas devido às suas propriedades eletrónicas, estabilidade química e aspetos estruturais (Burnside, 1999; Kudo, 2006). A extensa faixa de resposta ótica torna estes materiais promissores para aplicações no campo da fotocatalise e conversão fotoelétrica em condições radiativas diversas (Kulagin, 1981; Podus et al., 1988).

No campo da fotocatalise várias tecnologias têm sido utilizadas na preparação de filmes finos. No entanto, apesar dos avanços tecnológicos, o método de “slurry-paint” foi o usado, sendo preparados filmes da série SrTi_{1-x}Fe_xO₃. Todos estes filmes foram usados como fotocatalisadores, recorrendo à radiação U.V., para a degradação da solução do corante Acid Orange 7 (AO7). A monitorização das degradações foi realizada por medidas de espectrofotometria.

Os assuntos abordados nesta dissertação estão distribuídos da seguinte forma: No capítulo I foi feita uma breve introdução; no capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os materiais de estrutura tipo perovskite e as propriedades dos compostos SrTiO₃, SrFeO₃, SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃) e TiO₂; no capítulo III são descritos os equipamentos, materiais e metodologias realizadas ao longo do trabalho laboratorial. No capítulo IV, os resultados são expostos bem como uma breve discussão dos mesmos. O capítulo V é onde são apresentadas as principais conclusões retiradas do trabalho experimental realizado e sugestões para trabalhos futuros.

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

CAPÍTULO 2

Revisão bibliográfica

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Neste capítulo são apresentadas as informações consideradas de maior relevância em relação aos materiais de estrutura perovskite, corantes no geral, cinética de degradação de corantes bem como os estudos existentes na literatura sobre os compostos da série SrTi_{1-x}Fe_xO₃ e do TiO₂ assim como do corante A07.

2.1 Materiais de estrutura Perovskite

No geral, compostos de estrutura tipo perovskite são materiais cerâmicos, resultantes da combinação de elementos metálicos e não metálicos, exibindo arranjo atômico cúbico ou de menor simetria.

A estrutura perovskite é uma das estruturas frequentemente encontrada nos minerais (Peña e Fierro, 2001). Esta estrutura possui estequiometria ABX₃, onde os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são aniões não-metálicos. De entre os materiais que mais adotam a estrutura perovskite estão os óxidos e os fluoretos e, em minoria, os hidretos, os oxifluoretos e os oxinitritos (Zhang et al., 2007). No caso em que o átomo X é o de oxigênio, obtém-se a estequiometria ABO₃.

Na estrutura perovskite ideal, o átomo A é o cátion modificador da rede e B é o cátion formador da rede. Na Figura 2.1, o átomo B ocupa posições em sítios octaédricos no centro da célula unitária, o átomo A está localizado nos vértices do cubo enquanto os iões de oxigênio estão posicionados no centro das seis faces do cubo (Clevenger, 1963; Brixner, 1968; Da Silva, 2013).

A maioria das perovskites exibe características polimorfas, apresentando diferentes simetrias em função da temperatura. Mesmo tendo simetria cúbica a elevadas temperaturas, uma grande parte das perovskites apresenta distorções estruturais, com perda de simetria para baixas temperaturas, originando simetrias monoclinicas, romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais (Tejuca et al., 1989). Tais transições estruturais resultam de dois fatores: efeito Jahn-Teller e/ou inclusão de cátions com diferentes raios iônicos no sítio A, sendo A um metal monovalente, divalente ou trivalente, ou no sítio B, sendo B geralmente um metal de transição com estado de oxidação superior ao de A e menor raio.

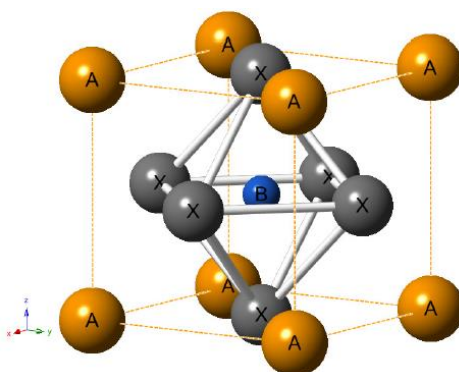


Figura 2.1 - Representação esquemática da estrutura perovskite de fórmula química ABO₃ (Barbosa, 2011).

Os óxidos perovskites são extremamente interessantes por causa da enorme variedade de fenómenos de estado sólido que eles exibem. Estes materiais incluem isoladores, semicondutores e supercondutores. Muitas das perovskites são magneticamente interessantes, com uma grande variedade de propriedades magnéticas (Shein, 2008).

As propriedades eletrônicas das perovskites podem ser alteradas em ambiente controlado, substituindo parcialmente os íons A ou B, ou seja, variando a composição e estequiometria (Davidson e Lofgren, 1991).

Devido à variedade de estruturas e composições químicas, óxidos tipo perovskite apresentam uma grande variedade de propriedades. As principais propriedades que algumas perovskites podem apresentar são ferroeletricidade, e supercondutividade, para além de poderem apresentar boa condutividade elétrica, condutividade iônica e elevada atividade catalítica (Baedi et al., 2008).

A Tabela 2.1 (Ishihara, 2009), fornece exemplos de propriedades típicas de óxidos de perovskite. Devido a estas propriedades, alguns destes materiais têm tido numerosas aplicações, nomeadamente têm sido aplicados com sucesso como fotocatalisadores e fotoelectrocatalisadores.

Tabela 2.1 - Propriedades típicas de óxidos tipo perovskites (Tatsumi Ishihara, 2009)

Propriedade Típica	Compostos Típicos
Propriedades ferromagnéticas	BaTiO ₃ , PdTiO ₃
Piezoeletricidade	Pb(Zr,Ti)O ₃ , (Bi,Na)TiO ₃
Condutividade elétrica	SrFeO ₃ , LaCoO ₃ , LaNiO ₃ , LaCrO ₃
Supercondutividade	La _{0,9} Sr _{0,1} CuO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O ₇ , HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈
Condutividade iônica	La(Ca)AlO ₃ , CaTiO ₃ , La(Sr)Ga(Mg)O ₃ , BaZrO ₃ , SrZrO ₃ , BaCeO ₃
Propriedade magnética	LaMnO ₃ , LaFeO ₃ , La ₂ NiMnO ₆
Propriedade catalítica	LaCoO ₃ , LaMnO ₃ , BaCuO ₃

2.2 Propriedades estruturais dos compostos da série SrTi_{1-x}Fe_xO₃

Na Figura 2.2 encontra-se a representação esquemática da estrutura perovskite do composto SrTiO₃ (Leal, 2006).

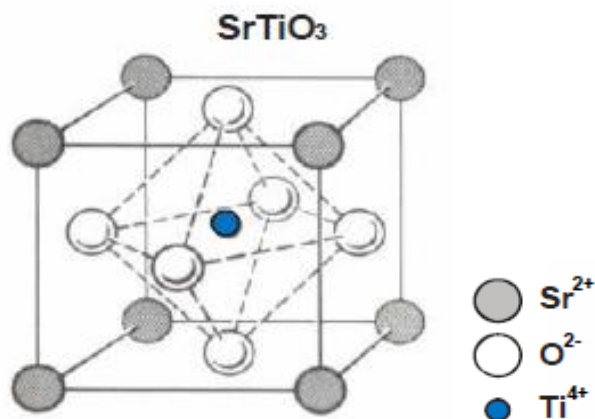


Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura perovskite do composto SrTiO₃ (Leal, 2006).

Os átomos de titânio na estrutura cristalina são coordenados por átomos de oxigênio na proporção de 1:6, de modo a que quatro desses átomos estejam no mesmo plano em que estejam os átomos de titânio, e os outros dois acima e abaixo do plano, respetivamente. Para que a formação de sítios octaédricos na estrutura exista, esta é a condição que lhes é favorável (Lima, 2006). Acima de 105 K, o SrTiO₃ na sua forma cristalina possui estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial Pm3m (221) com parâmetro de rede a igual a 3,90 Å. Abaixo de 105 K, o SrTiO₃ apresenta uma estrutura tetragonal e pertence ao grupo espacial I4/mcm (140) (Yuzyuk, 2012).

Os compostos de titanato de estrôncio e ferro, SrTi_{1-x}Fe_xO₃, correspondem a uma solução sólida formada entre os compostos SrTiO₃ e SrFeO₃. Este composto, SrFeO₃, é considerado um semiconductor tipo-p que tem sido investigado devido seu potencial como sensor de gás. (Meuffels, 2007; Da Silva, 2009; Jin et al., 2011)

O crescente interesse neste composto deve-se a sua habilidade em acomodar “lacunas” aniônicas, cuja criação ocorre pelo fato de que uma parte dos átomos de Ti⁴⁺ ser substituída por átomos de Fe no estado de oxidação 2+, 3+ e/ou 4+. Para manter a eletroneutralidade devido à diferença de valência entre o íon Fe e o Ti, ocorre a formação de “lacunas” de oxigênio que contribuem para o aumento da condutividade iônica do composto (Da Silva, 2009; Rothschild et al., 2006).

A síntese do composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ tem sido realizada através de diferentes métodos, como por exemplo, a reação via estado sólido, (Brixner, 1968; Rothschild et al., 2006) por combustão, (Da Silva, 2009 e 2013) via precursores poliméricos, e via sol-gel. A maior parte destes métodos exigem altas temperaturas bem como longos períodos de calcinação e/ou sinterização, na

Tabela 2.2 encontram-se os métodos de síntese utilizados na obtenção dos compostos SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (Da Silva, 2009).

Tabela 2.2 - Métodos de síntese utilizados na obtenção dos compostos SrTi_{1-x}Fe_xO₃.

Método de Síntese	Temperatura(°C)	Tempo (min.)	Referência
Reação de estado sólido	1200	900	Steinsvik et al., 1997
Síntese por combustão	2300	-	Rothschild et al., 2006
Sol-gel	850	180	Neri et al., 2008
Precusores Poliméricos	750	120	Da Silva et al., 2009

Apesar dos inúmeros trabalhos existentes na literatura sobre o sistema SrTi_{1-x}Fe_xO₃, poucos têm sido dedicados a investigar o papel dos íons de ferro nas propriedades estruturais do composto SrTiO₃.

Um dos estudos mais detalhados sobre as propriedades estruturais do composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ foi realizado por Vracar e colaboradores (2007) que concluíram que o tratamento térmico de amostras, em atmosfera redutora, favorece a presença de íons Fe³⁺ e conseqüentemente a presença de “lacunas” de oxigênio (Vracar, 2007).

Ghaffari e colaboradores investigaram a correlação entre as propriedades estruturais e a atividade fotocatalítica dos compostos SrTi_{1-x}Fe_xO₃, preparados por reação de estado sólido (Ghaffari et al., 2012). Neste trabalho usaram-se os pós dispersos destes óxidos e também de TiO₂ na fotocatalise e verificaram-se resultados melhores com os óxidos tipo perovskite e tanto melhores quanto maior o teor em ferro.

A presença de íons Fe³⁺ e Fe⁴⁺ foi constatada através das técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Baseado nos resultados de XAS, os autores observaram uma redução significativa do número de coordenação dos átomos em posição B. A redução significativa da atividade fotocatalítica dos compostos SrTi_{1-x}Fe_xO₃ foi atribuída ao aumento da concentração de “lacunas” de oxigênio (Ghaffari et al., 2012).

Na Figura 2.3 encontra-se a representação esquemática da estrutura perovskite dos compostos da série SrTi_{1-x}Fe_xO₃.

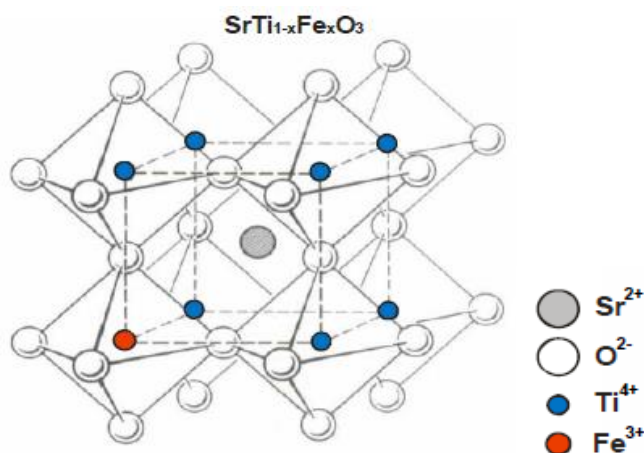


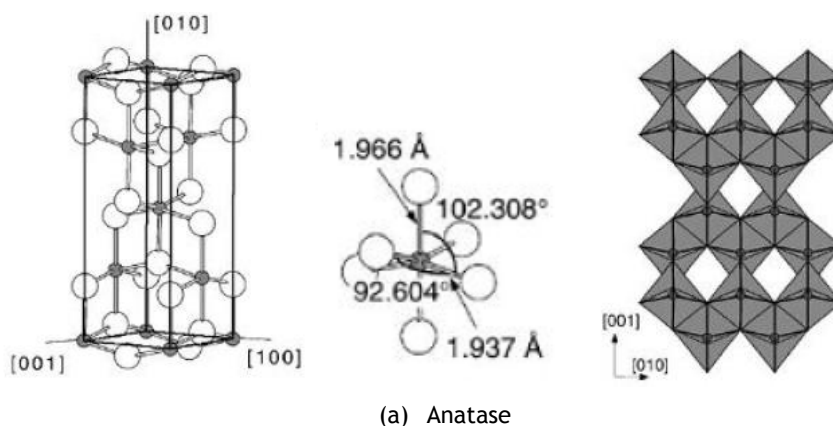
Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura perovskite do composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (Leal, 2006).

Os compostos dos extremos da série SrTi_{1-x}Fe_xO₃, SrTiO₃ e SrFeO_{3-δ}, apresentam estrutura cúbica com parâmetro de unidade de célula de a=3,905 Å (PDF#35-0734) e a=3,86 Å (PDF#34-0638), respectivamente.

2.3 Propriedades estruturais do composto TiO₂

O dióxido de titânio é extensivamente estudado devido a suas propriedades fotocatalíticas, catalíticas, eletrônicas e óticas. O TiO₂ apresenta três polimorfos comuns: rútilo (tetragonal), anatase (tetragonal), e bruquite (ortorrômbico). A bruquite é uma fase que ocorre naturalmente, assim como as outras, sendo extremamente difícil de sintetizar. O TiO₂ normalmente passa da fase anatase para a fase rútilo entre 600 e 700 °C de temperatura (Hu *et al.*, 2003). O polimorfo mais estável é o rútilo, mas a anatase tem apresentado uma maior atividade fotocatalítica do que o rútilo para diversas reações. Essa atividade pode estar relacionada com diferenças na estrutura ou na superfície geométrica, ou ambas, dos dois polimorfos (Bersani *et al.*, 1998; Herman *et al.*, 2000; Yan *et al.*, 2004).

Na Figura 2.4 são representadas as duas principais formas cristalinas do TiO₂, a anatase (a) e o rútilo (b) (Da Silva, 2013):



(a) Anatase

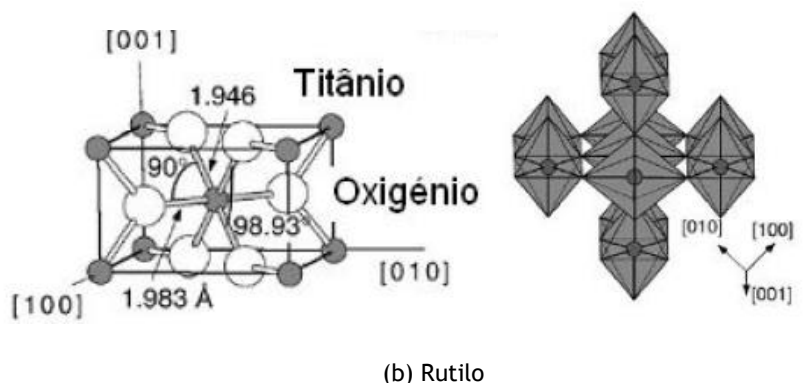


Figura 2.4 - Representação das duas principais formas cristalinas do TiO₂, (a) Anatase ($a=b=3,782 \text{ \AA}$ e $c=9,502 \text{ \AA}$) e (b) Rutilo ($a=b=4,584 \text{ \AA}$ e $c=2,953 \text{ \AA}$). (Castro et al., 2008)

A atribuição dos picos é dada de acordo com os ficheiros PDF#21-1272 para a anatase e para o rutilo o ficheiro PDF#21-1276 (Anexo I).

Numa publicação recente de Tim Luttrell e colaboradores (2014), foi demonstrado que o transporte de cargas para a superfície é que faz toda a diferença. Usando filmes finos bem organizados de TiO₂, aqueles cientistas mostraram que para a forma anatase, a atividade aumenta para os filmes de até cerca de 5 nm, enquanto, que para o rutilo, a atividade máxima é atingida para filmes de 2,5 nm. Isso mostra que o transporte das cargas excitadas (mais profundamente no sólido anatase do que no rutilo) contribui para as reações superficiais no TiO₂. Esses pesquisadores também estudaram a dependência da orientação superficial nos cristais de rutilo na atividade fotocatalítica, e chegaram à conclusão que existe uma correlação entre a orientação e a atividade fotocatalítica, que parece estar relacionada com a mobilidade de transporte de carga anisotrópica.

Este óxido foi utilizado em diversas reações fotoquímicas como a conversão de energia solar, fotossíntese de aminoácidos, fotodecomposição de compostos aromáticos e esterilização fotocatalítica da água (Oliveira, 2013).

2.4 Fotocatálise Heterogénea

A Fotocatálise faz parte dos “Processos Oxidativos Avançados”, que são baseados na formação de radicais livres, como o radical hidroxilo (HO·), agente altamente oxidante, para degradar os compostos poluentes em espécies químicas inócuas, como gás carbónico (CO₂), água e outros. Nos processos fotocatalíticos, este radical hidroxilo é formado a partir de moléculas de água em contato com a superfície do catalisador, ativado pela luz ultravioleta¹.

¹Disponível em < <http://www.fotocatalisador.com/br/fotocatalise.htm> >

A fotocatalise heterogénea é a catálise de uma reação fotoquímica que envolve a ativação de um semicondutor por ação da luz solar ou artificial. A fotocatalise com semicondutores é um processo que permite a degradação de muitos poluentes orgânicos, “quebrando” as moléculas orgânicas, podendo ter como resultado a sua total mineralização na forma de dióxido de carbono e água (Cervantes et al., 2009)

A fotocatalise heterogénea tem aplicações em tratamento de águas, purificação do ar, destruição de microrganismos, anti-embaciamento, autolimpeza de superfícies e efeito desodorizante (Hashimoto et al., 2005; Fujishima e Zhang, 2006; Fujishima et al., 2007).

Do ponto de vista eletrónico, os semicondutores são caracterizados por possuírem uma banda de valência (VB) e uma banda de condução (CB) sendo a região entre as duas bandas, o hiato ótico (E_g) (Nogueira e Jardim, 1998; Pascoal et al., 2007; Cervantes et al., 2009).

O processo fotocatalítico dá-se pela irradiação do semicondutor, Figura 2.5 (Nogueira e Jardim, 1998), onde há absorção de um fóton com energia igual ou superior à energia do hiato ótico ($h\nu \geq E_g$).

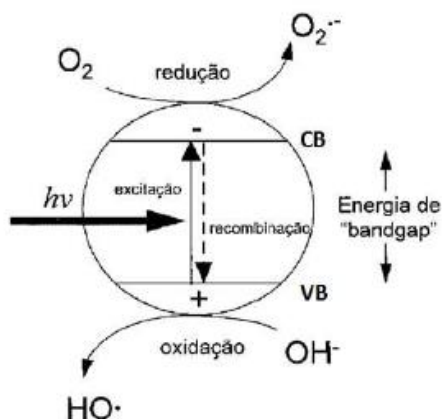


Figura 2.5 - Esquema de um semicondutor quando irradiado com energia (Nogueira e Jardim, 1998).

Forma-se um portador de carga do tipo par elétron-buraco (e^-/h^+), como consequência da absorção da energia por um elétron da banda de valência que transita para a banda de condução (e^-_{CB}), sendo criado um buraco na banda de valência (h^+_{VB}), como representado na Equação 2.1 (Nogueira e Jardim, 1998; Pelton et al., 2006; Martinez-Huitle e Brillas, 2009; Rauf e Ashraf, 2009).



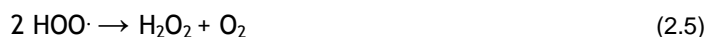
Os portadores de carga podem participar diretamente em reações redox à superfície do semicondutor e ainda formar radicais que participam ativamente na degradação dos poluentes orgânicos (Nogueira e Jardim, 1998). Estes são oxidados pelo buraco ou pelo radical hidroxilo ($HO\cdot$) formado através da reação heterogénea entre o buraco foto-produzido e a água adsorvida à superfície do semicondutor, como se encontra representado na Equação 2.2 (Mahmoodi et al., 2006).



O elétron foto-transferido quando reage com o O₂ produz um anião radical superóxido (O⁻₂), como apresentado na Equação 2.3 (Rauf e Ashraf, 2009).



Pode também ocorrer formação de mais radicais HO[·], segundo as Equações de 2.4 a 2.6 (Mahmoodi et al., 2006).



Os buracos na banda de valência (h⁺_{VB}), têm um elevado poder oxidante que pode oxidar diretamente os compostos orgânicos, ou reagir com os doadores de elétrões (água ou iões hidroxilo) formando radicais hidroxilo, como apresentado nas Equações 2.7 e 2.8 (Mahmoodi et al., 2006).



Estes radicais hidroxilo (HO[·]) reagem com os poluentes orgânicos, podendo levar à sua total mineralização (Mahmoodi et al., 2006).

2.5 Corantes

Os efluentes industriais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, devido à presença de diversas substâncias utilizadas nos processos industriais, que não são facilmente eliminadas. De entre essas substâncias, encontram-se os corantes, que são utilizados em diferentes aplicações industriais (Silva, 2006).

Os corantes atualmente comercializados encontram-se sob a forma sintética e natural. Há atualmente uma maior e diversificada demanda por corantes sintéticos, o que é motivo de preocupação, pois muitos estudos indicam que essas substâncias são potencialmente tóxicas e carcinogénicas (Obón et al., 2005, Martins et al., 2006). A maior parte dos corantes sintéticos é utilizada na indústria têxtil, mas as indústrias de papel, couro, alimentícias, cosméticos, farmacêuticas, gráfica e fotografia também são importantes usuárias (Daneshvar et al., 2005). Um corante natural é uma substância corada extraída apenas por processos físico-químicos (dissolução, precipitação, entre outros) ou bioquímicos (fermentação) de uma matéria-prima animal ou vegetal. Esta substância deve ser solúvel no meio líquido onde vai ser mergulhado, o material a tingir (Araújo, 2005).

Atualmente, são comercializados mais de oito mil compostos corantes, dos quais 90% são sintéticos. Metade do volume total de corantes sintéticos produzidos no mundo é usado em tintas de impressão, um quarto usado em tintas para a construção civil e o resto para colorir plásticos, cerâmicos, cimentos, tecidos, papéis, velas, alimentos, cosméticos, farmacêuticos, entre outros. Os corantes sintéticos representam uma boa alternativa e são viáveis comercialmente. Contudo, necessitam de mais estudos abordando as suas desvantagens e efeitos tóxicos para a saúde humana (Lima, 2006).

2.5.1 Problemas ambientais e Toxicidade provocada pelos corantes

A disposição de cor residual, tal como corantes descarregados em águas, causam danos ao meio ambiente por serem tóxicos à vida aquática. É difícil remover os corantes dos efluentes, pois eles são estáveis à luz, calor e agentes de oxidação e são biologicamente não degradáveis (Aksu, 2001). As águas residuais que contêm corantes possuem biodegradabilidade limitada em meio ambiente aeróbio e muitos corantes azos podem, sob condição anaeróbia no meio ambiente, decompor-se em aminas aromáticas potencialmente carcinogênicas. Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes (Guarantini e Zanoni, 2000). A classe dos corantes reativos caracteriza-se por apresentar grupos quimicamente ativos capazes de reagir covalentemente com a celulose na indústria têxtil, porém esta reação é estendida na bioquímica para purificação de proteínas por comprovada reação com moléculas biologicamente importantes. Deste modo, resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo (Vasques, 2008).

A inativação destes poluentes normalmente é realizada através de reações de hidrólise de seus grupos funcionais, que torna o corante quimicamente inerte. Alguns autores têm demonstrado que estes compostos na forma não hidrolisada apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de 50 anos em ambientes aquáticos, causando expressiva preocupação quanto aos aspectos ecológicos (Vasques, 2008).

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, isto é, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias, etc. A análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através de 50% da dose letal (DL50), tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda (DL50 < 5g/Kg) e são encontrados particularmente nos corantes bis-azo e catiónicos (Anliker, 1977).

2.5.2 Corante Acid Orange 7 (A07)

O *acid orange 7* é um corante azo amplamente usado em várias indústrias, nomeadamente na têxtil e cosmética.

No entanto, as suas propriedades relacionadas com o equilíbrio ácido-base têm sido pouco estudadas, conhecendo-se apenas um valor de *pKa* (11,4) (Zollinger, 2003; Hihara et al., 2003), provavelmente devido ao facto de ser aplicado normalmente em meio ácido, ou seja, na forma protonada. Em solução aquosa, a molécula de A07 pode adotar várias estruturas, dependendo do pH da solução (Oakes e Gratton, 1998; Hihara et al., 2003), como mostra a Figura 2.6.

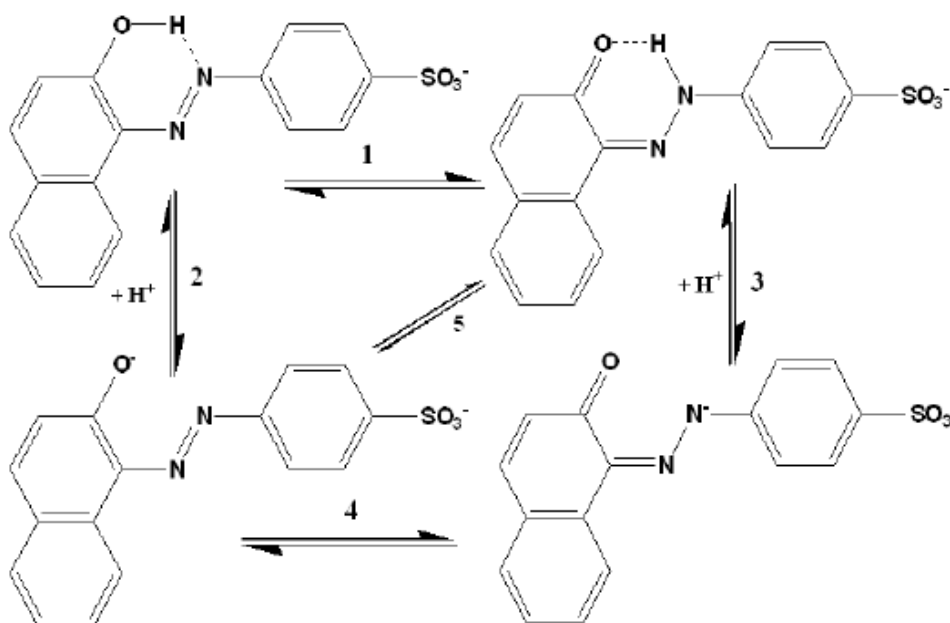


Figura 2.6 - Espécies do corante A07 presentes em solução aquosa (Oakes e Gratton, 1998; Hihara et al., 2003)

Entre as espécies presentes em solução aquosa estabelecem-se vários equilíbrios, sendo dois ácido-base (2 e 3) e dois tautoméricos (1 e 4).

Estes corantes podem existir na forma azo e/ou na forma hidrazona dependendo da sua constituição e do solvente (Stoyanov et al., 1994), participando qualquer um dos tautómeros em equilíbrios ácido-base (Hihara et al., 2003).

Quando o tautómero hidrazona do A07 se dissocia, perdendo um protão do grupo -NH-N=, origina o tautómero hidrazona não protonado (equilíbrio 3 - Figura 2.6) e ao mesmo tempo a espécie não protonada do tautómero azo, via equilíbrio tautomérico azo/hidrazona das espécies não protonadas (equilíbrio 4 - Fig. 2.6). Assim, os valores de *pKa* dos corantes hidroxiazo são atribuídos aos dos grupos hidroxilo (equilíbrio 5 - Figura 2.6), mesmo quando se sabe que o composto existe na forma hidrazona (Hihara et al., 2003).

Em solução aquosa de A07, a percentagem do tautómero azo não dissociado é menor do que a do tautómero hidrazona não dissociado, sendo este muito mais estável (Hihara et al., 2003). Nos casos em que só existe o tautómero hidrazona, não existindo, portanto, grupos hidroxilo, o corante exhibe o comportamento ácido-base do grupo hidroxilo. Este facto foi explicado considerando que as espécies dissociadas dos tautómeros azo e hidrazona são indistinguíveis, chamando-se, por isso, “ião comum” (Reeves e Kaiser, 1970; Griffiths, 1972; Federov e Sokolovskii, 1987; Hihara et al., 2003).

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

CAPÍTULO 3

Materiais e métodos

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Neste capítulo são apresentados os detalhes relacionados com o desenvolvimento do trabalho experimental e uma breve descrição das técnicas usadas.

Neste trabalho realizaram-se sínteses de compostos da série SrTi_{1-x}Fe_xO₃ por via sólida. Os pós, obtidos nas sínteses, foram caracterizados estruturalmente por Difração de Raios X (DRX) e morfologicamente por Microscopia Electrónica de Varrimento e Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM).

Os filmes foram preparados pela técnica de “Slurry-paint” em substrato de espuma de níquel, utilizando os pós sintetizados. Sendo o TiO₂ o fotocatalisador mais referenciado na literatura, usou-se este composto comercial para preparação também de filmes fotocatalíticos e para futura comparação da eficiência dos filmes com os das perovesquites.

Os filmes foram caracterizados pela técnica microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

Nos ensaios de fotocatalise as amostras recolhidas foram analisadas por espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-vis)

3.1 Equipamentos

O Forno tubular de alta temperatura utilizado neste trabalho para o aquecimento/secagem dos pós foi um Carbolite Furnaces (STF). Na Figura 3.1 consta a imagem do forno tubular utilizado.



Figura 3.1 - Forno tubular de alta temperatura (STF)

Na Figura 3.2 encontra-se a imagem das barquinhas de alumina, Al₂O₃, são utilizadas para suportar elevadas temperaturas, até 1600°C.



Figura 3.2 - Barquinhas de alumina, Al₂O₃

Na Figura 3.3 encontra-se a imagem da balança analítica usada neste trabalho para a pesagem das massas, foi uma Mettler AE260, DeltaRange.



Figura 3.3 - Balança analítica

Na Figura 3.4 encontra-se a imagem da Placa de aquecimento MIRAK™ com controlo de temperatura e agitação magnética.

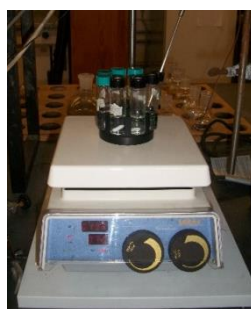


Figura 3.4 - Placa de aquecimento

Na Figura 3.5 encontra-se a imagem do espectrofotómetro de UV-VIS utilizado para a medição das absorvâncias; é de marca Thermo Scientific, modelo Evolution 160.



Figura 3.5 - Espectrofotómetro de UV-VIS

Na Figura 3.6 encontra-se a imagem do equipamento utilizado durante o trabalho para a realização dos ensaios.



Figura 3.6- Célula fotocatalítica

Na figura 3.7 encontra-se a imagem do Microscópio eletrônico de varrimento (SEM), utilizado para visualizar as amostras; é da marca Hitachi S-3400N.



Figura 3.7 - Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM)

Na Figura 3.8 encontra-se a imagem do Microscópio eletrônico de transmissão (TEM) utilizado neste trabalho; é da marca Hitachi HT7700.



Figura 3.8 - Microscópio Eletrónico de Transmissão (TEM)

Na Figura 3.9 encontra-se a imagem da lâmpada germicida de baixa pressão utilizada neste trabalho; é da marca TUV PL-S 7W/2P G23.



Figura 3.9 - Lâmpada germicida de baixa pressão PL-S

Na Figura 3.10 encontra-se a imagem da placa de espuma de níquel utilizada no trabalho que apresenta as seguintes características: GF28024657, 1,6 milímetros de espessura, densidade a granel $0,45 \text{ g / cm}^3$, porosidade de 95%, 95%, Sigma, 1EA.



Figura 3.10 - Placa de espuma de níquel

A caracterização estrutural dos pós foi realizada por Difração de raios X (DRX), usando um difractómetro (Figura 3.11).



Figura 3.11 - Aparelho DRX, Rigaku modelo DMAX III/C⁴

3.2 Reagentes

Na Tabela 3.1 consta a lista de reagentes utilizados ao longo da parte experimental.

Tabela 3.1- Lista de reagentes utilizados ao longo da parte experimental

Reagentes	Fórmula	Marca
Carbonato de estrôncio	SrCO ₃	Merck KGaA
Óxido de ferro (III)	Fe ₂ O ₃	Merck
Dióxido de titânio	TiO ₂	Aldrich
Acid Orange 7	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	Sigma
Triton X-100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n	Aldrich

Para a produção de SrTiO₃, SrFeO₃ e SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, foram utilizados os reagentes SrCO₃, Fe₂O₃ e TiO₂. Na Tabela 3.2 encontram-se algumas das características físico-químicas destes compostos (Lide, 2009).

Tabela 3.2- Materiais de partida e algumas das suas características físico-químicas (Lide, 2009).

Material	Fórmula	Cor	ρ (g/cm ³)	T de fusão (°C)	Estrutura cristalina	Grau pureza(%)
Carbonato de Estrôncio	SrCO ₃	Branca	3,70	1100	ortorrômbica	≥99,9
Óxido de ferro (III)	Fe ₂ O ₃	Vermelha	5,20	1538	romboédrica	≥99,0
Dióxido de titânio	TiO ₂	Branca	4,95	1830	triclínica	≥99,5

Na Tabela 3.3 encontram-se as principais características do azocorante A07.

Tabela 3.3- Principais características do azocorante A07.

A07	
Nº color index	C.I. 15510
Outros nomes	D&C Orange N°4 Orange 205 Orange II
Estrutura química	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
$\lambda_{m\grave{a}x}/nm$	485
$\epsilon/10^4 mol^{-1} Lcm^{-1}$	1,33

3.3 Método de síntese de pós cerâmicos

A síntese via estado sólido para materiais com vários componentes consiste na reação entre óxidos e/ou carbonatos, iniciando-se com a mistura dos reagentes, seguida de moagem, e tratamento térmico a temperaturas relativamente elevadas (Segal, 1997).

Esta técnica de síntese de matérias necessita que as partículas estejam em contato efetivo, e que a distribuição dos reagentes seja homogênea, para obtenção de um produto final quimicamente homogêneo (Marcilly et al., 1970). Entretanto, possui como desvantagens a formação de fases indesejadas, devido ao desvio estequiométrico associado ao uso de altas temperaturas, baixa homogeneidade química e possível presença de contaminantes adquiridos durante o processo de mistura e moagem (Segal, 1997). Como vantagens, a técnica de preparação e possibilidades de preparação de grandes quantidades.

A produção de pós cerâmicos não homogêneos está associada ao tamanho micrométrico de partículas. Na tentativa de diminuir o tamanho de partículas realiza-se o processo de moagem (Silva et al., 2009). A diminuição do tamanho de partículas de micrométrico para nanométrico pode melhorar as características elétricas de materiais ABO₃ (Rothschild et al., 2006).

O método de preparação de um composto é importante para a ciência dos materiais, e é alvo constante de aperfeiçoamento e inovação, o que nos garante uma riquíssima gama de processos de síntese e desenvolvimento de novos materiais cada vez mais específicos nas suas aplicabilidades (Barbosa, 2011). A síntese de pós cerâmicos tornou-se importante devido à sua simplicidade de execução e por possibilitar a obtenção de materiais com propriedades notórias.

Como exemplo disso tem-se a síntese do primeiro supercondutor de altas temperaturas feita através deste método (Bednorz e Müller, 1986).

A cerâmica é um material formado por pelo menos um metal e um não-metal. Assim, o método cerâmico consiste em misturar pelo menos dois reagentes sólidos e aquece-los. Os grãos dos óxidos reagentes entram em contato, a camada atômica mais externa de cada grão reage com a outra formando uma primeira camada atômica do composto, a partir daí os íons presentes nos reagentes movem-se dos seus respectivos sítios, difundindo-se através da estrutura cristalina, atravessando inclusive a primeira camada atômica do composto formada. Logo, a reação torna-se progressivamente mais difícil, pois os íons têm que percorrer distâncias cada vez maiores, atravessando a camada do composto cada vez mais espessa.

No geral, os íons dos reagentes têm de “sair” das estruturas com alto fator de empacotamento o que gera uma grande dificuldade de mobilidade aos íons nas estruturas cristalinas originando baixíssimos coeficientes de difusão para os sólidos. Devido à baixíssima taxa de reação, são utilizadas diversas técnicas de otimização da velocidade da reação, tais como moagem pastilhamento e utilização de altas temperaturas, fora isso, é necessário ter grande cuidado quanto à volatilidade dos mesmos em altas temperaturas, as atmosferas envolvidas, os recipientes de contenção das amostras, assim como também é preciso evitar ao máximo a contaminação dos reagentes, visto que não há método de purificação de produtos sólidos após a síntese. A forma mais óbvia do aumento do coeficiente de difusão é a utilização de altas temperaturas, porém essa solução simples liberta grandes quantidades de energia, devido às temperaturas necessárias para a obtenção de um aumento significativo do coeficiente de difusão, que são tipicamente da ordem dos 1000 °C, o que torna o processo muito dispendioso principalmente do ponto de vista industrial.

Tendo em vista as dificuldades da difusão dos íons na rede cristalina, algumas técnicas tornaram-se recorrentes no aumento da velocidade da reação. A moagem, por exemplo, tem a função de reduzir o tamanho da partícula envolvida na reação com a finalidade de diminuir a distância que os íons terão de percorrer até reagirem, além de facilitar a liberação de novas superfícies de contato entre as partículas, a homogeneização do tamanho dos grãos e a mistura dos mesmos. Os aparatos envolvidos na moagem podem ser de um simples pilão a um moinho de bolas de altas energias capaz, em tempo suficientemente longo, de sintetizar até mesmo amostras nanométricas. Contudo, essa técnica pode ocasionar a contaminação da amostra com o ferro das esferas (se forem de aço) ou das paredes do porta-amostra devido a trituração violenta dos reagentes (Subramanian et al., 1998).

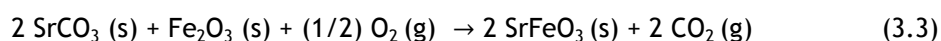
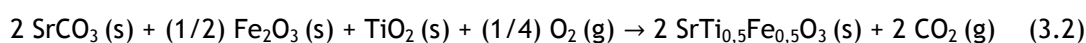
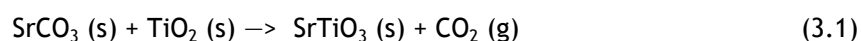
Assim, como a moagem, o pastilhamento faz diminuir a distância de difusão do íon necessária à reação de síntese. Trata-se, simplesmente, da compressão dos reagentes numa pastilha para que os grãos fiquem o mais próximos possíveis reduzindo os “espaços” entre eles. O pastilhamento quando utilizado em conjunto com a moagem promove uma redução significativa nas distâncias interatômicas relacionadas à reação. Soma-se a isso a calcinação da pastilha a temperaturas elevadas durante várias horas a fim de aumentar o coeficiente de difusão dos íons e realizar o seu transporte de forma mais rápida.

A calcinação dos óxidos é responsável pela primeira formação do produto pretendido, de seguida realiza-se uma moagem com a finalidade de libertar novas superfícies para a reação. Repetindo o processo algumas vezes adquirimos uma proporção razoável de produto.

Geralmente, para a síntese de óxidos, usam-se recipientes feitos de materiais inertes a altas temperaturas como a alumina, o quartzo e a platina.

A junção desses três processos: moagem, pastilhamento e calcinação, formam um ciclo, que se repetido várias vezes e com o devido cuidado acerca da contaminação, gera uma amostra com alto grau de pureza. Todavia, a execução de ciclos longos e cuidadosos como esses requer um gasto considerável de tempo e energia, além de grande preocupação com possíveis contaminações da amostra.

Para a síntese de cada composto da série estudada neste trabalho, misturaram-se as quantidades estequiométricas necessárias, de cada reagente, de acordo com as reações, que se encontra nas equações 3.1, 3.2 e 3.3 de modo a obter 2 gramas do produto final.



Os pós foram moídos num almofariz de ágata durante cerca de 1 h., após a qual foram submetidos à calcinação à temperatura de 900°C durante 24 horas; toda esta sequência foi repetida posteriormente a 1200°C. A calcinação foi realizada no forno tubular de alta temperatura (STF). As amostras foram calcinadas em barquinhas de alumina.

3.4 Método de “Slurry-paint” para preparação dos filmes de SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, SrFeO₃ e TiO₂

Os filmes dos óxidos foram preparados, em substrato de espuma de níquel (4 cm por 2,5 cm), pelo método de “slurry-paint” usando como dispersante aproximadamente 4 mL de Triton X-100 que foi adicionado a cerca de 0,5 g de pós sintetizados de cada óxido, da qual resulta uma mistura. Essa mistura serve para “pintar” a placa de espuma de níquel, para a preparação do respetivo filme. Levou-se o filme ao forno tubular à T= 400°C, e de 5 em 5 minutos, retirou-se o filme do forno e “pintou-se” três a quatro vezes de cada lado com a mistura, voltando a ser introduzido no forno sempre à mesma temperatura. Para finalizar “pintou-se” novamente a placa de níquel com a mistura e deixou-se durante uma hora no forno e fez-se o mesmo para o outro lado da placa. Para todos os óxidos procedeu-se de modo semelhante de modo a obter filmes de todos eles.

3.5 Técnicas de caracterização dos pós e dos filmes

Várias técnicas foram utilizadas para caracterização dos pós sintetizados e dos filmes preparados. Em resumo, as técnicas usadas permitiram os seguintes estudos:

- Estudo da estrutura cristalina dos pós sintetizados por Difração de Raios-X (DRX);
- Estudo morfológico dos pós por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e de Transmissão (TEM);
- Estudo morfológico dos filmes por Microscopia Eletrónica de Varrimento.

3.5.1 Difração de Raios-X de pós

O aparelho básico de difração de raios-X consiste numa fonte de raios-X, (metal-cobre ou níquel) que emite a radiação sobre a amostra (Ribeiro, J., 2002). A difração ocorre quando um feixe de raios-X (radiação eletromagnética de elevada energia aproximadamente entre os 100 eV e 1 MeV, situando-se entre a radiação dos raios- γ e os ultravioleta (UV) no espectro eletromagnético), interage com os eletrões de átomos ou iões de uma estrutura cristalina, com distância interatômica da ordem do comprimento de onda dos raios-X incidentes (West, 1999; Oliveira, 2013).

A Figura 3.12 ilustra o processo de interação da radiação com a matéria, onde um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos (Bleicher, L., 2000):

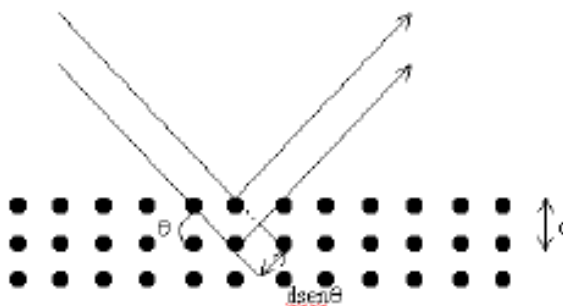


Figura 3.12 - Planos cristalográficos paralelos descritos por índices de Miller hkl (Bleicher, L., 2000).

A condição de difração construtiva é que a diferença de caminho, entre as distâncias interatômicas de um plano para o outro da amostra, permita a passagem de um número inteiro de comprimento de onda da radiação incidente (Ribeiro, J., 2002). A lei de Bragg estabelece as direções em que ocorre difração. Esta lei relaciona o comprimento de onda (λ) do feixe, o ângulo de difração (θ) e a distância entre cada família de planos atômicos da rede cristalina (distância interplanar (d)) através da Equação 3.4 sendo n o número inteiro que exprime a ordem de difração (Weller, 1994):

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \quad (3.4)$$

O resultado destas difrações construtivas pela estrutura cristalina gera um difratograma com picos de intensidade, em ângulos de incidência específicos, correspondentes a um conjunto de índices de Miller, (hkl). Com estas informações, torna-se possível determinar a estrutura cristalina do óxido obtido, através de comparações do difratograma obtido experimentalmente com o de padrões que relacionam distância interatômica e intensidade dos picos de difração de cada tipo de estrutura cristalina do óxido desejado (Ribeiro, J., 2002).

A caracterização estrutural dos pós foi realizado por DRX, num aparelho de marca Rigaku, modelo DMAX III/C com aquisição automática de dados (Philips APD v3.5B), utilizando radiação CuK_α, cujo comprimento de onda λ é igual a 1,5406 nm, operando a 40 mA e 30 kV. As condições de operação foram de 2θ , entre 10 e 90°, a uma taxa de varrimento de 1,2° /min.

Para o refinamento da estrutura das amostras de SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃ e SrFeO₃, foi utilizado o programa UnitCell - método de TJB Holland & SAT Redfern 1995. No Apêndice I encontram-se os ficheiros referentes ao refinamento dos parâmetros da unidade de malha de SrTiO₃, SrFeO₃ e SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃.

3.5.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

O princípio de um microscópio eletrónico de varrimento consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detetor a uma tela catódica cujo varrimento está perfeitamente sincronizado com o do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (Dedavid et al., 2007). O sinal recolhido pelo detetor é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungsténio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrónica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrónico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retrodifundidos (Dedavid et al., 2007).

As medidas de microscopia eletrónica de varrimento foram realizadas utilizando o microscópio eletrónico de varrimento da marca Hitachi S-3400N do Centro de Ótica da Universidade da Beira Interior (UBI).

As amostras são constituídas de material condutor, o que dispensou a necessidade de pré-tratamento das amostras com grafite ou diamante.

Na Figura 3.13 encontra-se um esquema simplificado do funcionamento de uma análise SEM (Gabriel, B., 1985).

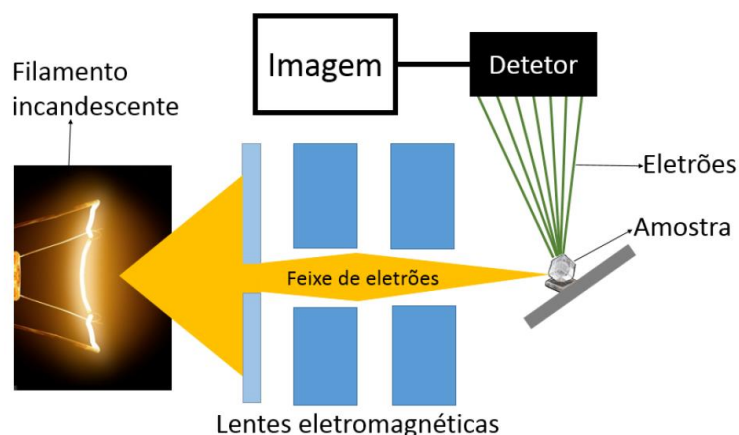


Figura 3.13 - Esquema simplificado, de um equipamento utilizado para microscopia eletrônica de varrimento (Gabriel, B., 1985).

3.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão é semelhante ao microscópio de varrimento, apesar da diferente aparência. Esse aspeto é necessário devido aos equipamentos para gerar e manter o feixe de elétrons, entre outras componentes eletrônicas e acessórios. Apesar de um microscópio eletrônico de transmissão ser um equipamento bastante complexo, podemos sintetizar a sua arquitectura de forma simples: é constituído por um sistema de produção de vácuo, uma fonte de emissão de electrões, um sistema de lentes electromagnéticas e conjunto de placas electrostáticas, que permitem ao operador orientar e manipular o feixe de electrões, um dispositivo que possibilite a inserção, o movimento interno e alteração da posição das amostras do trajecto do feixe e um sistema de projecção de imagem. As imagens resultam da interacção dos electrões transmitidos através da amostra, sendo ampliadas e focadas num ecrã fluorescente, podendo ser igualmente registadas em filme fotográfico ou, mais recentemente, num sensor digital de uma câmara CCD (Bem, 2011).

Todo o sistema deve estar a elevado valor de vácuo (aproximadamente 10^{-5} Pa) para que o feixe de electrões seja gerado e incida na matéria sem interferência do meio (Olea, 2002).

Em TEM, os electrões passam através do material, onde a espessura da amostra a ser observada é suficientemente pequena, de modo a ser "transparente" aos electrões. Os electrões devem estar muito energizados: a tensão de aceleração do TEM comumente utilizada nessas análises varia entre 80 e 200 kV (Lopes, 2011).

Neste trabalho foi utilizado um microscópio da marca Hitachi modelo HT7700.

3.6 Ensaios de fotodegradação do corante A07

Os ensaios de fotodegradação de uma solução de 25 mg L⁻¹ de A07, foram realizados com os filmes dos óxidos perovskite sintetizados e do TiO₂ comercial, sendo realizados num ambiente com ausência de luz natural. Como a radiação que se testou durante a parte experimental é a radiação UV foi preciso assegurar que a única radiação interveniente era a da mesma. Por este motivo a montagem era isolada num sistema escuro para que, quando se acendia a lâmpada, se ter a certeza que a radiação solar não interferia com a reacção e não intervinha na degradação do corante A07.

Usou-se uma célula constituída por um copo de vidro onde se introduzia 200 mL da solução a degradar, a lâmpada era imersa na solução e colocada à distância de 2 cm do filme fotocatalítico, com uma área de aproximadamente 18 cm² imersa (ambos os lados). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e sob agitação de 100 rpm.

Para verificar se ocorriam processos de adsorção, em todos os ensaios com os filmes deixou-se estar o filme mergulhado na solução sob agitação durante 1 hora, sem ligar a lâmpada, tirando-se ao fim dessa hora uma amostra da solução (considerada hora zero) para comparação com a solução no início que se considerou hora (-1). Após este procedimento ligava-se a lâmpada.

Realizou-se um primeiro estudo do processo de fotólise, retirando-se 5 mL de amostra, de hora em hora, após se ligar a lâmpada. Nos estudos seguintes realizaram-se vários ensaios para cada um dos filmes recolhendo igualmente amostras de hora a hora. Todos os ensaios fotocatalíticos duraram 1 h sem radiação + 6 h com radiação.

Para cada ensaio deste trabalho, realizou-se a análise por espectrofotometria de ultra-violeta-visível (UV-Vis) das amostras que foram sendo recolhidas ao longo do tempo.

3.7 Espectrofotometria de ultravioleta-visível

A absorção de energia depende da estrutura eletrónica da molécula, e por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrónica deveria corresponder a uma linha discreta. Esta previsão não se confirma, uma vez que a absorção eletrónica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais; assim, um espectro de UV-Vis tem o aspeto de uma banda larga. As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e sua intensidade. O baricentro da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrónica. E a intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrónico. O processo de absorção inicia-se quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I . A quantidade

de luz transmitida é expressa tanto em transmitância como absorvância. A transmitância é definida como consta na Equação 3.5 (Skoog e Leary, 1992):

$$T = I / I_0 \quad (3.5)$$

e a absorvância relaciona-se com a transmitância da seguinte forma, Equação 3.6:

$$A = \log(1 / T) = -\log T \quad (3.6)$$

Uma expressão mais conveniente para a intensidade da luz, neste caso, é obtida através da lei de Lambert-Beer, Equação 3.7, que diz que a fração de luz absorvida por cada camada da amostra é a mesma. Ou seja, estabelece que absorvância é diretamente proporcional ao caminho (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e à absortividade (ϵ) (Skoog e Leary, 1992):

$$A = \epsilon cb = \log (I_0 / I) \quad (3.7)$$

Neste trabalho, o espectrofotômetro de UV-VIS utilizado para a medição das absorvâncias é de marca Thermo Scientific, modelo Evolution 160. Para avaliar a remoção de cor, a espectrometria de UV-Vis é uma técnica recomendável. A técnica consiste em obter um espectro entre os comprimentos de onda de 200 nm a 800 nm, em que parte responsável pela cor se encontra entre os 400 nm e os 800 nm, região do visível (Silverstein, 1991). Por meio da evolução temporal do espectro, é possível quantificar a remoção de cor de corantes.

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

4.1 Análise estrutural dos compostos da série $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ e do TiO_2

Através dos difratogramas de raios X dos pós da série $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ submetidos a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, inicialmente a 900°C e posteriormente a 1200°C , foi possível observar que as amostras finais exibiam uma maior cristalinidade relativamente às do primeiro aquecimento (Apêndice III), caracterizada pela diminuição da largura dos picos de difração e também com o aumento da intensidade dos mesmos. Nos difratogramas apresentados nas Figuras 4.1 a 4.3, pode-se observar a presença de fase única em todas as amostras, tendo-se feito a atribuição dos picos de acordo com os ficheiros PDF#35-0734 para os compostos SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e o ficheiro PDF#34-0638 para o composto SrFeO_3 .

Os ficheiros PDF#35-0734 e PDF#34-0638, encontram-se no Anexo III.

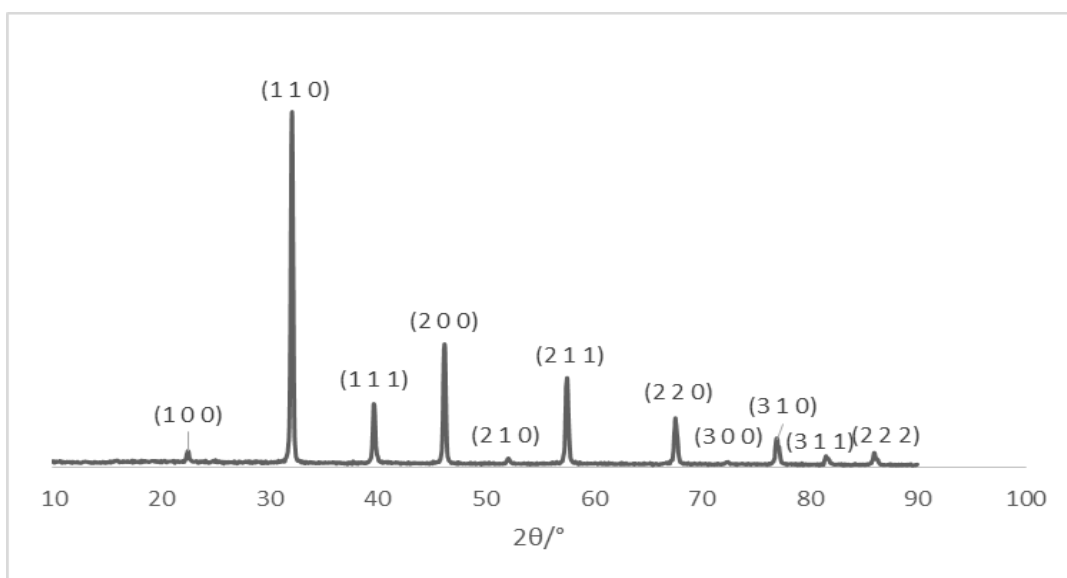


Figura 4.1 - Difratograma dos pós de SrTiO_3 obtidos à temperatura de 1200°C

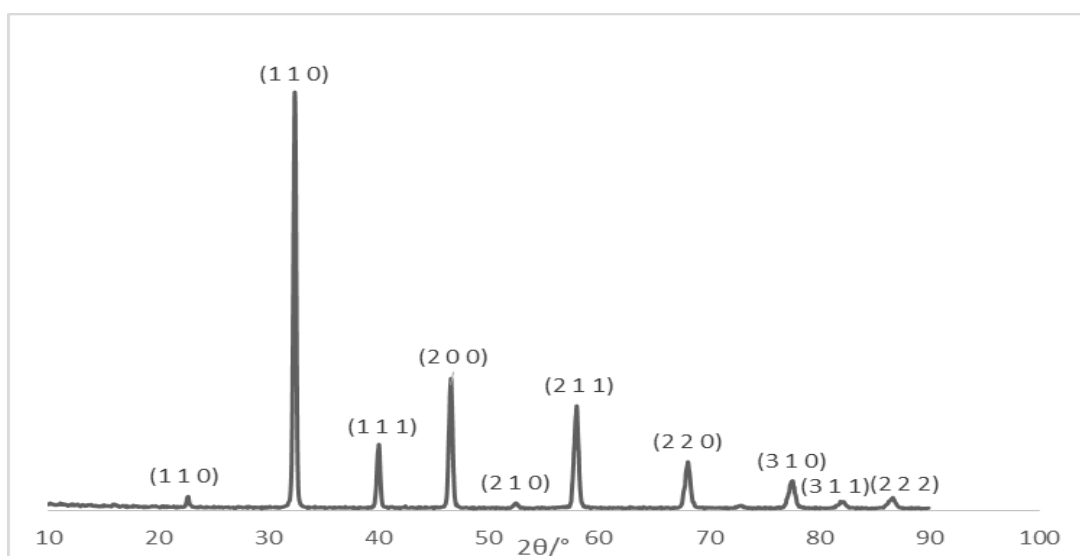


Figura 4.2 - Difratograma dos pós de $\text{SrFe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ obtidos à temperatura de 1200°C

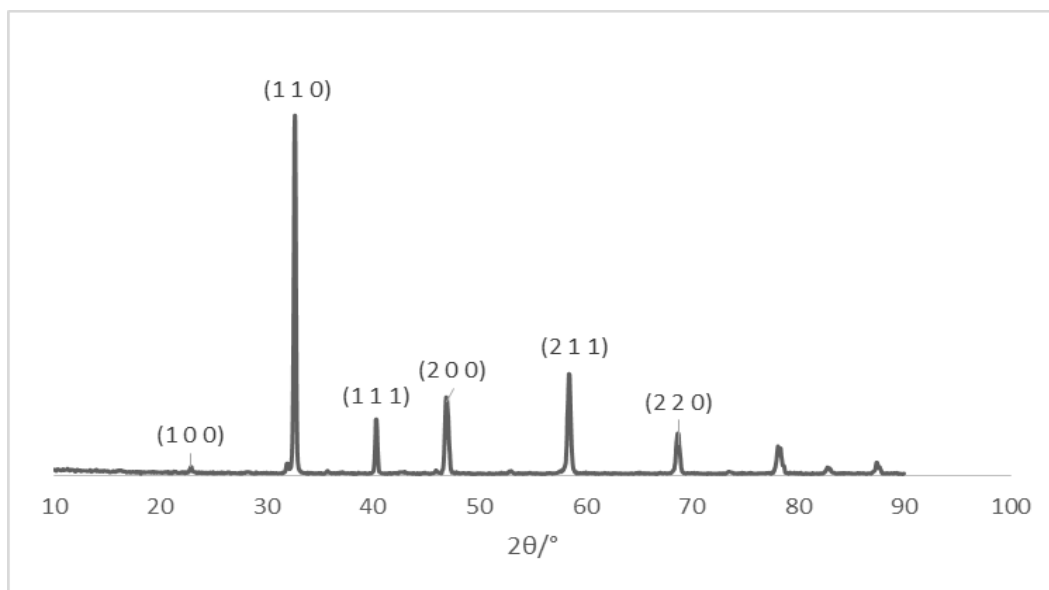


Figura 4.3 - Difratoograma dos pós de SrFeO₃ obtidos à temperatura de 1200°C

Através do programa UnitCell - método de TJB Holland & SAT Redfern 1995 - e introduzindo os valores de 2θ experimentais e admitindo uma estrutura cúbica, calculou-se o parâmetro de malha a para os vários compostos (Tabela 4.1). Os parâmetros obtidos são comparados com os obtidos por Ghaffari et al. (2012) que preparam vários compostos desta série através de 2 aquecimentos de 24 h a 1200°C.

Tabela 4.1 - Parâmetros de unidade de malha experimentais e publicados (Ghaffari et al. 2012)

SrTi _{1-x} Fe _x O ₃	a _{exp} /Å	a _{pub} /Å
x=0,0	3,9169	3,908
x=0,2	-	3,901
x=0,4	-	3,894
x=0,5	3,8950	-
x=0,6	-	3,884
x=0,8	-	3,874
x=1,0	3,8654	3,860

Por análise da Tabela 4.1, podemos verificar que os valores experimentais obtidos neste trabalho estão concordantes com os obtidos por Ghaffari et al. (2012) e os do ficheiro PDF#35-0734 referente ao SrTiO₃ que apresenta um valor de 3,905 Å e o do ficheiro PDF#34-0638 referente ao SrFeO_{3,8}, que apresenta um valor de 3,86 Å. Com a substituição do Ti⁴⁺ (r=0,605 Å) por Fe³⁺ (0,55 ou 0,65 Å) e/ou Fe⁴⁺ (0,585 Å) que poderão apresentar raio iónico menor em coordenação 6 (Shannon et Prewitt, 1969), pode ser explicável a tendência para a ligeira

diminuição da unidade de malha, tal como se verifica. Na Figura 4.4 pode verificar-se que essa diminuição é linear e portanto obedece à lei de Vegard.

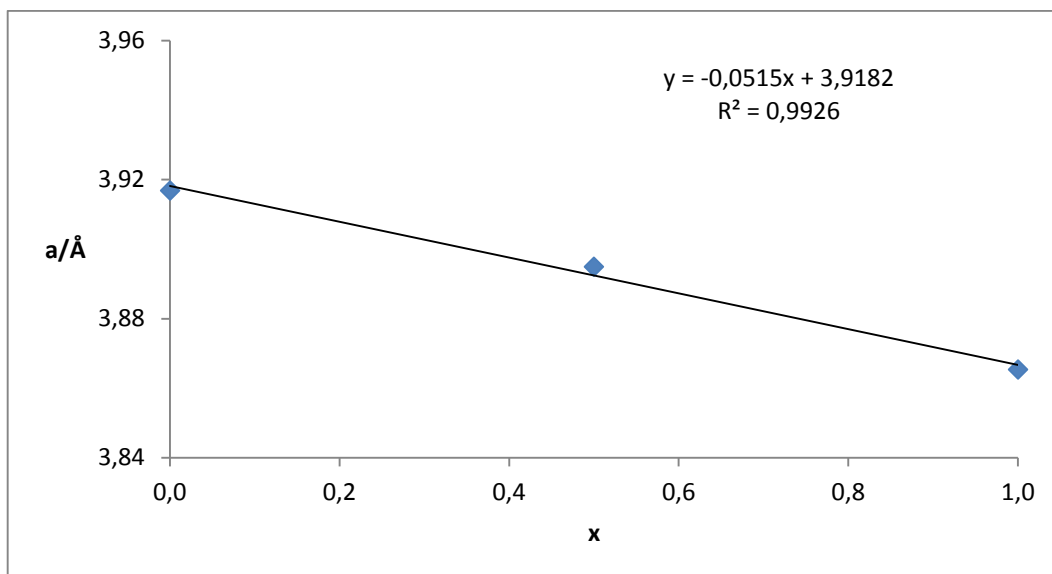


Figura 4.4 - Variação do parâmetro de malha com x da série $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

A Figura 4.5, mostra o difratograma de raios-X dos pós de TiO_2 comercial. Podemos observar a presença da fase cristalina anatase (JCPDS 89-4921), cujos picos de difração correspondentes estão identificados no espectro de difração. O pico a $27,46^\circ$ pertence à fase rútilo do TiO_2 , não tendo o reagente comercial uma única fase.

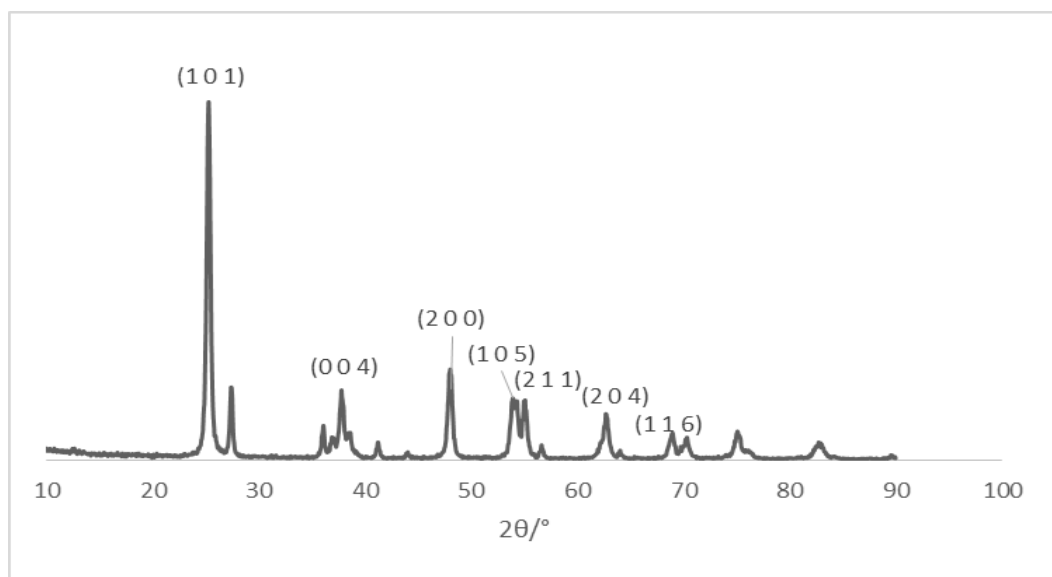


Figura 4.5 - Difratograma de TiO_2 comercial

4.2 Análise morfológica dos pós de SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e SrFeO_3 , por Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram feitas com o objetivo de verificar a morfologia dos materiais e para estimar os tamanhos de partículas.

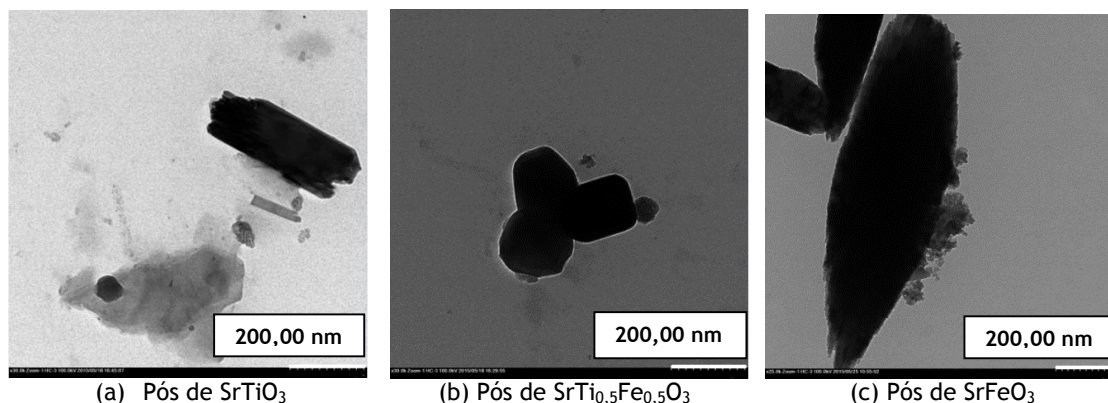


Figura 4.6 - Imagem de TEM dos pós de SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e SrFeO_3 .

Na Figura 4.6, observa-se as micrografias de TEM dos pós de SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ a SrFeO_3 , calcinados a 1200°C .

Das sínteses efetuadas, resultaram amostras na forma de pós, alguns de dimensões nanométricas, observando-se na imagem partículas de 40 a 200 nm.

As micrografias eletrônicas de transmissão, mostram imagens dos grãos. Além das partículas esféricas há muitas partículas de forma e tamanhos irregulares.

4.3 Análise morfológica dos pós de SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, SrFeO_3 e TiO_2 por Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

A caracterização morfológica das superfícies dos pós de SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, SrFeO_3 e TiO_2 , foi realizada utilizando a técnica de SEM. As micrografias obtidas dos pós, são apresentadas nas figuras 4.7 a 4.9, com ampliações de (a) 2000, (b) 7000, (c) 10000 vezes.

As Fig 4.7, 4.8 e 4.9 mostram as imagens dos pós nas quais todos apresentam partículas sub-micrométricas, em estado de aglomeração. Podem ser observadas partículas de formas indefinidas onde cristais grandes e pequenos ou aglomerados de cristais estão presentes. As partículas mais pequenas apresentam dimensões menores que $1\ \mu\text{m}$. Por análise destas micrografias, é possível observar que com o aumento do teor em ferro de $x=0,0$ para $x=1,0$ levou a uma diminuição das dimensões dos cristalitos de acordo com o verificado por outros investigadores (Da Silva, 2009; Oliveira, 2013).

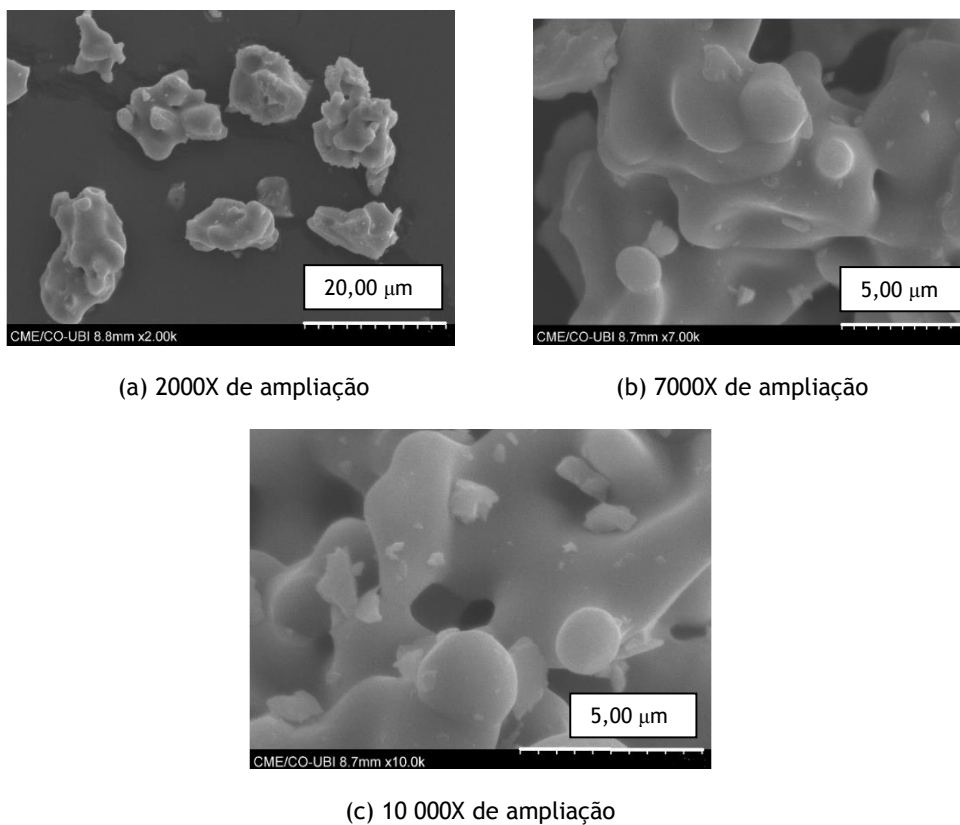


Figura 4.7 - Micrografias dos pós de SrTiO_3 com ampliações de (a) 2000 X, (b) 7000 X e (c) 10 000 X.

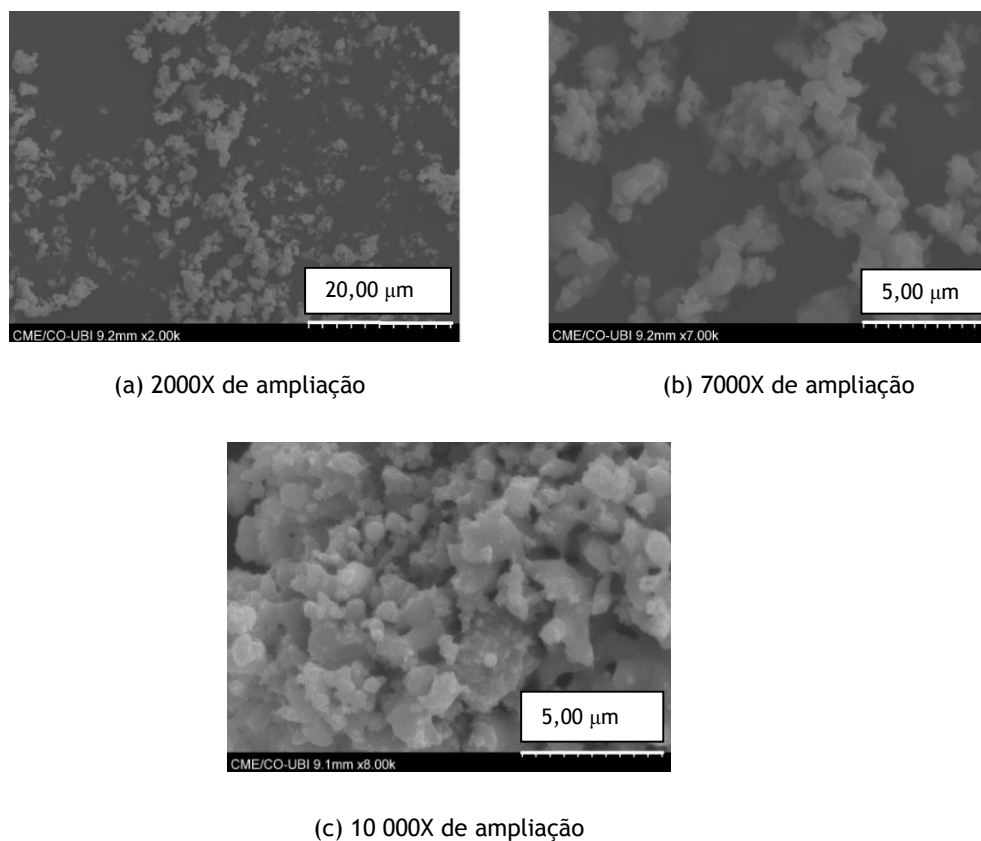


Figura 4.8 - Micrografias dos pós de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ com ampliações de (a) 2000 X, (b) 7000 X e (c) 10000 X.

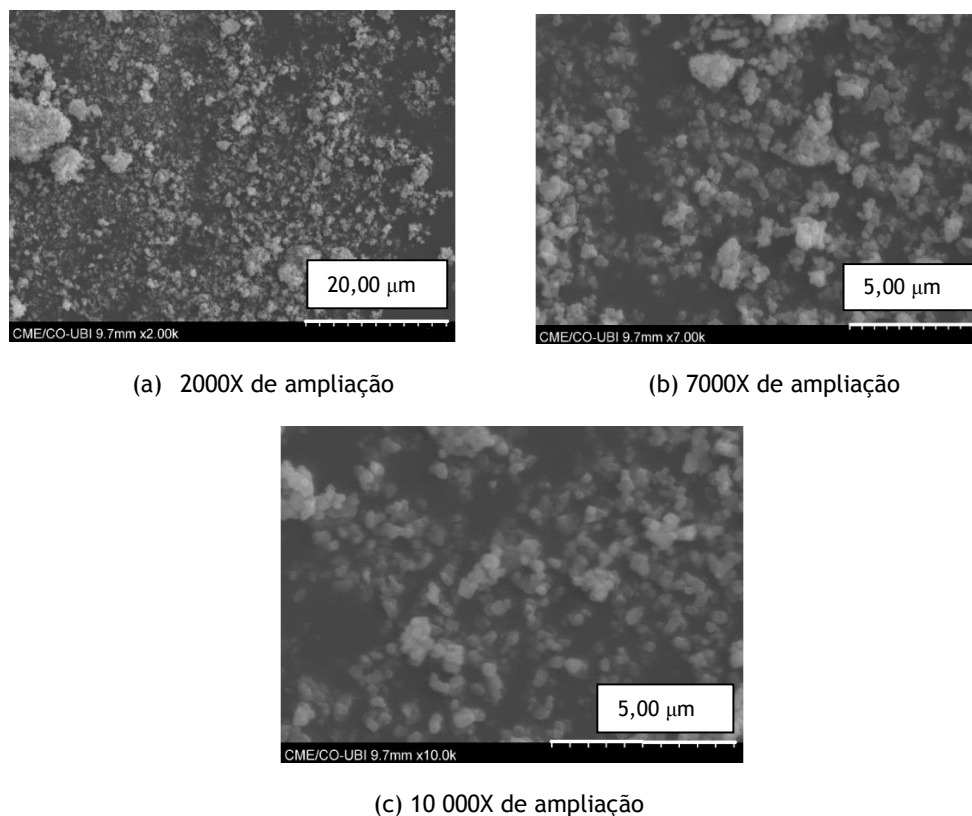


Figura 4.9 - Micrografias dos pós de SrFeO_3 com ampliações de (a) 2000 X, (b) 7000 X e (c) 10 000 X.

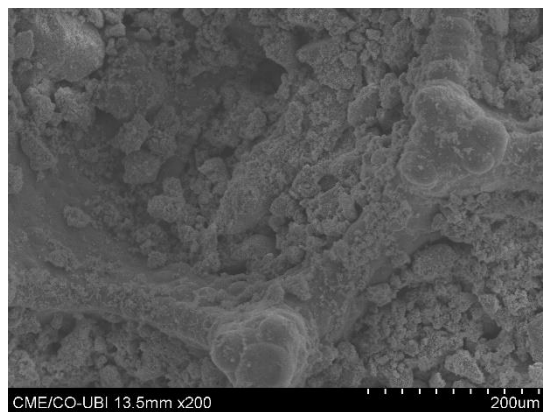
4.4 Análise morfológica dos filmes de SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, SrFeO_3 e TiO_2 por Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

A caracterização morfológica das superfícies dos filmes de SrTiO_2 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, SrFeO_3 e TiO_2 , foi realizada utilizando a técnica de SEM. As micrografias obtidas da superfície de estes filmes, são apresentadas nas figuras 4.10 a 4.13, com ampliações de (a) 60, (b) 200, (c) 800, (d) 3000, e (e) 5000 vezes.

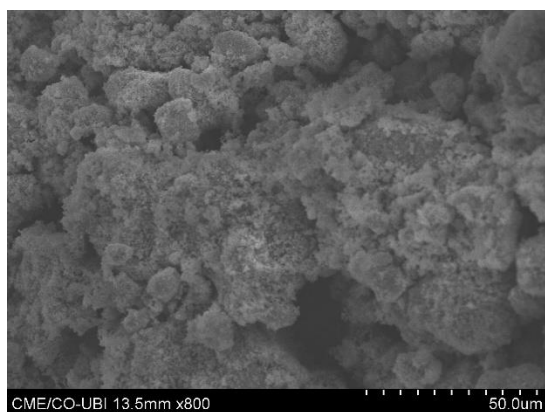
A análise por SEM da Figura 4.10 permite observar que os filmes de SrTiO_3 depositados na placa de espuma de níquel apresentam uma adesão bastante boa ao substrato. Para baixas ampliações, podemos verificar que a estrutura de retículos hexagonais do substrato de espuma de níquel, apresenta um bom revestimento dos mesmos.



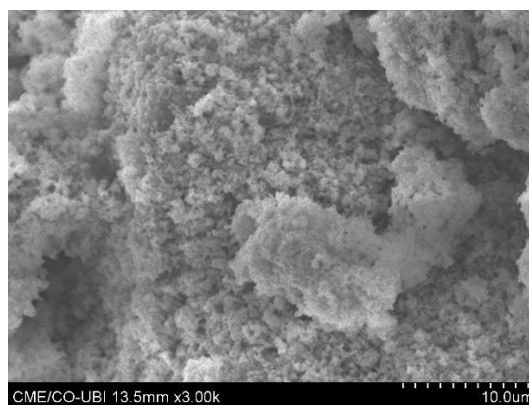
(a) 60 X de ampliação



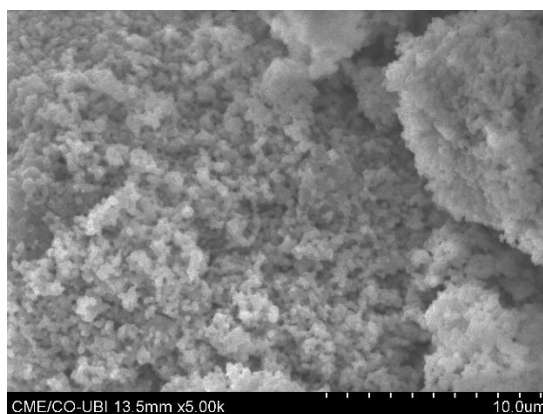
(b) 200 X de ampliação



(c) 800 X de ampliação



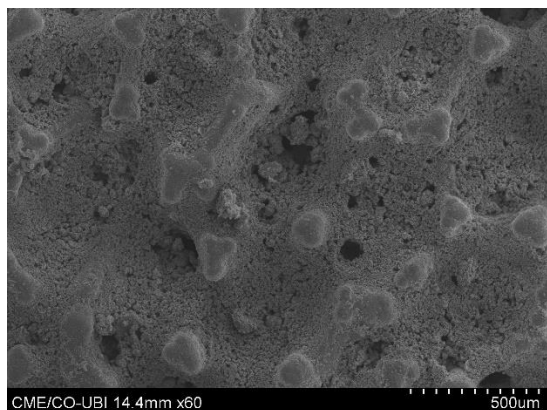
(d) 3000 X de ampliação



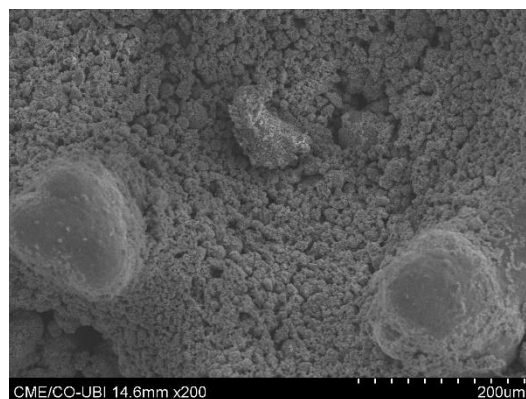
(e) 5000 X de ampliação

Figura 4.10 - Micrografias do filme de SrTiO_3 com ampliações de (a) 60 X, (b) 200 X, (c) 800 X, (d) 3000 X e (e) 5000 X.

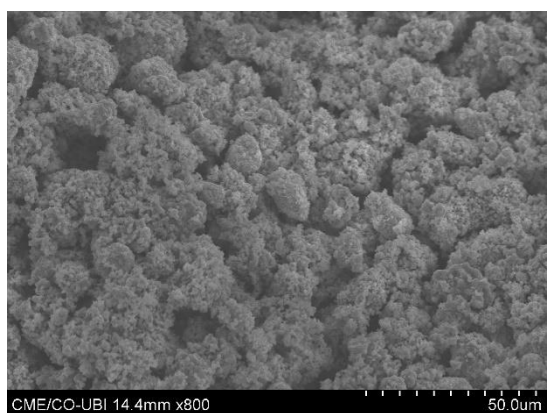
A Figura 4.10 mostra, para baixas ampliações, a estrutura de retículos hexagonais do substrato de espuma de níquel, podendo-se verificar um bom revestimento dos mesmos pelo óxido de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$.



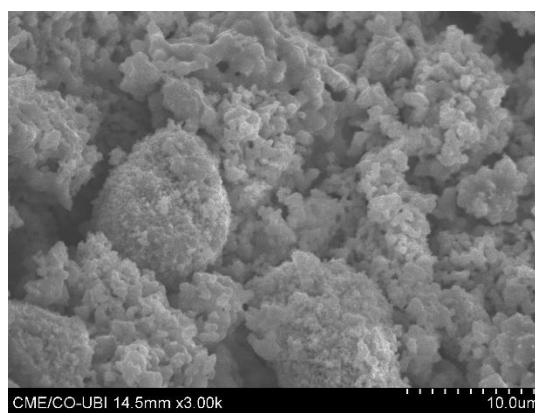
(a) 60 X de ampliação



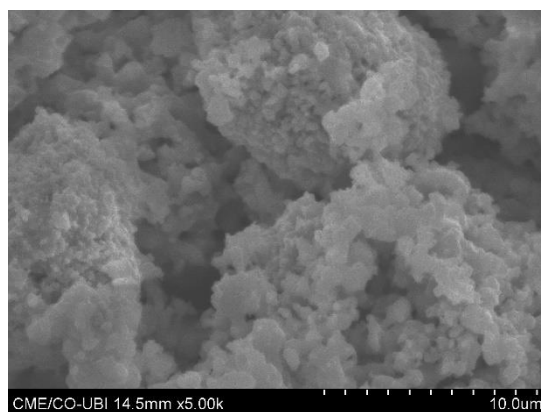
(b) 200 X de ampliação



(c) 800 X de ampliação



(d) 3000 x de ampliação



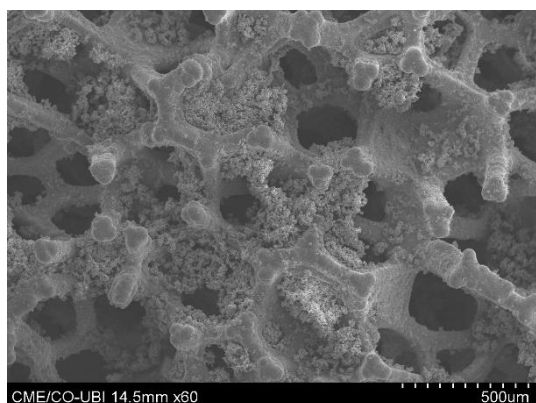
(e) 5000 X de ampliação

Figura 4.11 - Micrografias do filme de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ com ampliações de (a) 60 X, (b) 200 X, (c) 800 X, (d) 3000 X e (e) 5000 X.

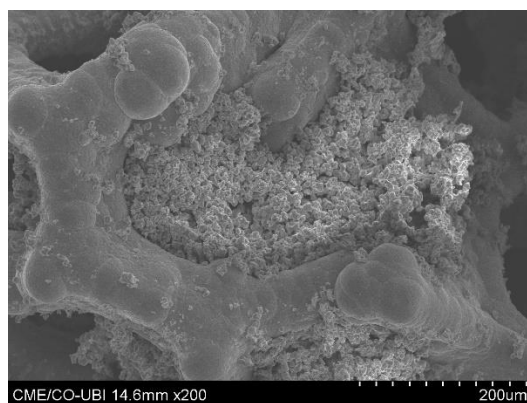
Na Figura 4.11 podemos ver que o filme de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ cobre eficazmente a superfície da espuma de níquel.

A Figura 4.12 permite observar que os filmes de SrFeO_3 depositados na placa de espuma de níquel apresentam uma adesão mediana ao substrato. O filme de SrFeO_3 , depositado na placa

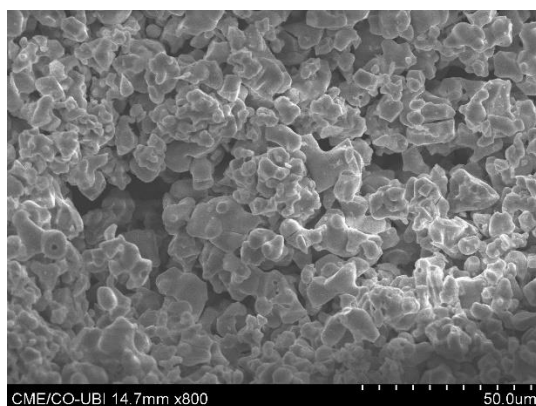
de espuma de níquel, é constituído por aglomerados de partículas menores, com retículos do substrato por preencher tornando a superfície mais porosa.



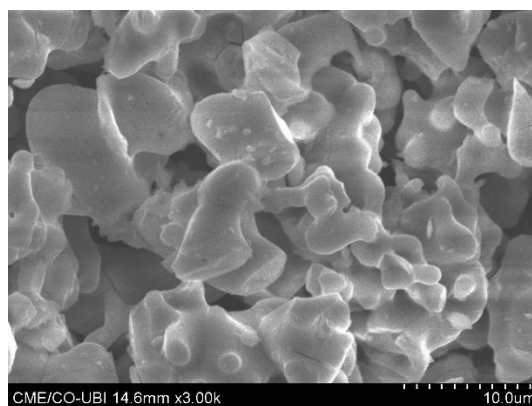
(a) 60 X de ampliação



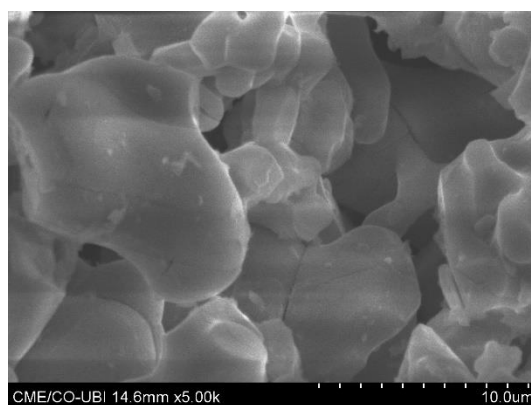
(b) 200 X de ampliação



(c) 800 X de ampliação



(d) 3000 X de ampliação

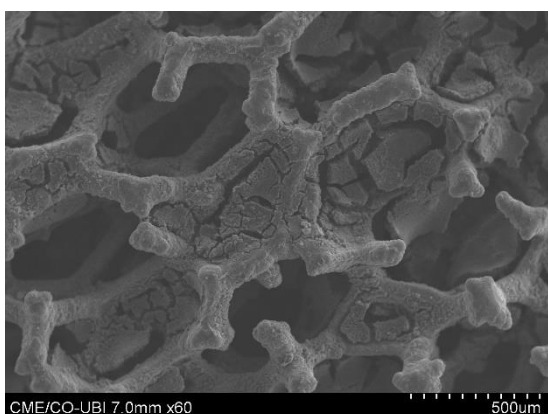


(e) 5000 X de ampliação

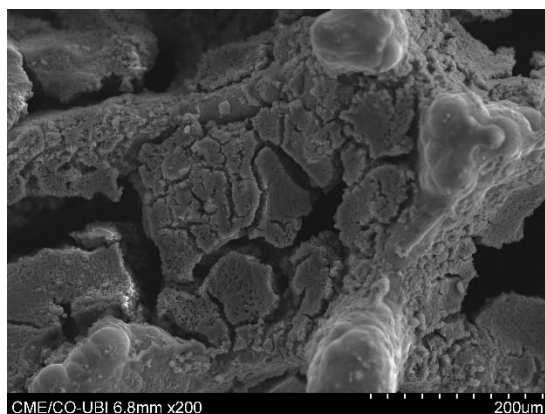
Figura 4.12 - Micrografias do filme de SrFeO_3 , com ampliações de (a) 60 X, (b) 200 X, (c) 800 X, (d) 3000 X e (e) 5000 X.

A caracterização morfológica da superfície da superfície do filme de TiO_2 foi realizada, utilizando também a técnica de SEM.

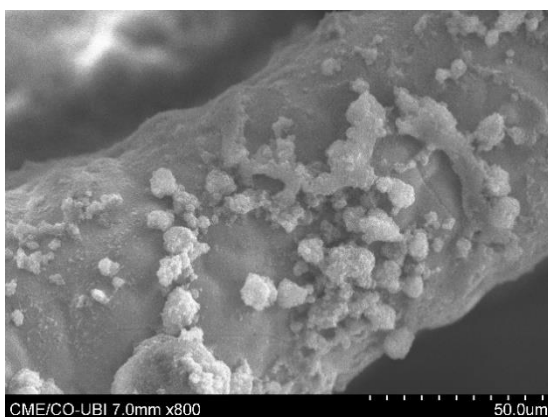
As micrografias obtidas da superfície deste filme, são apresentadas na Figura 4.13 (com ampliações de (a) 60, (b) 200, (c) 800, (d) 3000 e (e) 5000 vezes). A análise por SEM, permite observar que os pós de TiO_2 depositados na placa de espuma de níquel apresentam boa adesão ao substrato. O filme de TiO_2 , depositado na placa de espuma de níquel, é constituído por aglomerados de partículas primárias menores, apresentando-se o revestimento incompleto e portanto a superfície bastante porosa, com aglomerados de partículas e eventuais fissuras. A existência de rachaduras (fissuras) na camada do óxido, podem ter sido causadas pelas tensões mecânicas sofridas pelo filme durante o processo de preparação por decomposição térmica do surfactante.



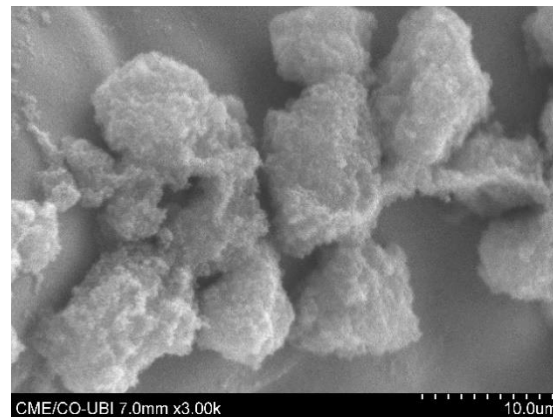
(a) 60 X de ampliação



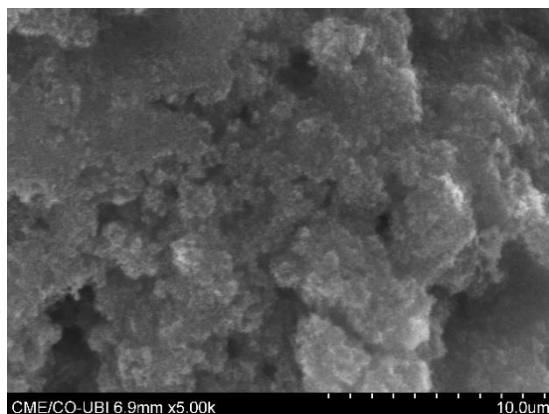
(b) 200 X de ampliação



(c) 800 x de ampliação



(d) 3000 X de ampliação



(e) 5000 X de ampliação

Figura 4.13 - Micrografias do filme de TiO₂, com ampliações de (a) 60 X, (b) 200 X, (c) 800 X, (d) 3000 X e (e) 5000 X

4.5 Análise da remoção de absorvância nos ensaios de fotólise e de fotocatalise

4.5.1 Análise dos ensaios de Fotólise da solução de AO7

Na Figura 4.14 apresentam-se os espectros de UV-Visível do ensaio de fotodegradação da solução aquosa de 25 mgL⁻¹ de AO7 utilizando uma lâmpada germicida de baixa pressão, para quantificar a fotólise.

O corante original apresenta bandas características com máximos de absorvância atribuídas ao grupo azo em comprimento de onda aproximadamente de 485 nm, e ao anel naftalénico e benzénico a 310 nm, 260 nm, respetivamente. As bandas a 205 nm e 240 nm são atribuídas aos grupos aromáticos presentes na molécula (Faber, M., 2010).

Pela análise dos espectros de UV-Visível, da Figura 4.14 verifica-se uma diminuição do valor de absorvância das bandas típicas do corante AO7: a diminuição da banda a 484 nm, na zona do visível, correspondente à quebra da ligação azo da molécula do corante, provocando a descoloração da solução aquosa de AO7, enquanto a diminuição da absorvância da banda a 310 nm corresponde à abertura dos anéis aromáticos e portanto a uma diminuição da concentração dos mesmos em solução.

Tabela 4.2 - Dados da remoção da cor da solução do corante A07, num ensaio de fotólise.

Tempo/h	Abs _{484 nm}	% Remoção	Abs/Abs ₀
0	0,723	0,00	1,00
1	0,688	4,84	0,95
2	0,602	16,74	0,83
3	0,492	31,95	0,68
4	0,384	46,89	0,53
5	0,287	60,30	0,40
6	0,191	73,58	0,26

Pela análise da Tabela 4.2, pode verificar-se que ao final de 6 horas a percentagem de corante removido foi de 73,58%.

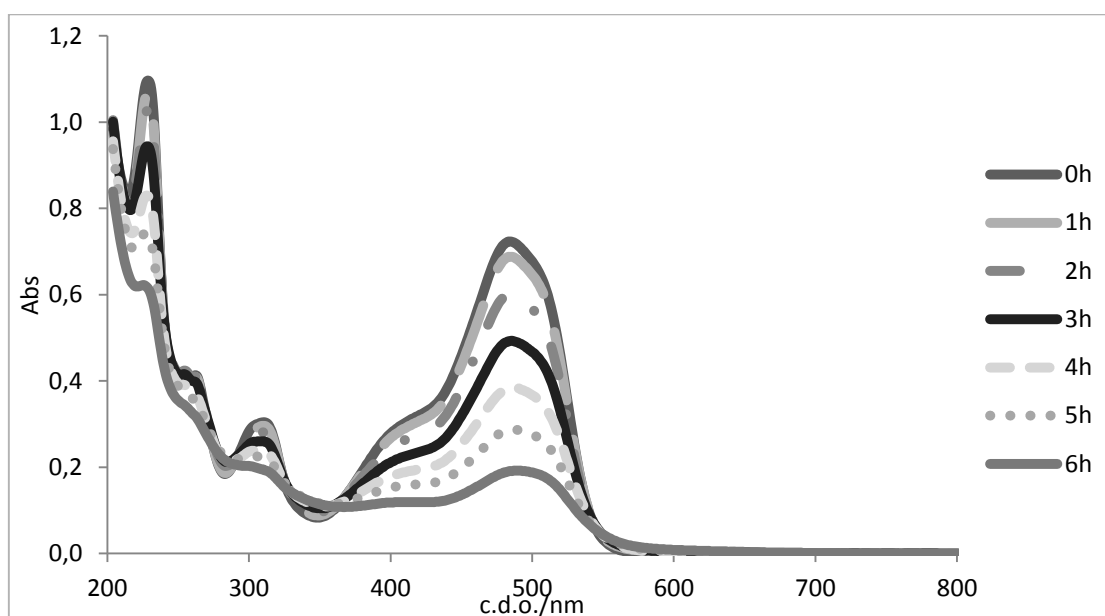


Figura 4.14 - Espectros referentes a um ensaio de fotólise da solução de A07, 25 mg L⁻¹

Tabela 4.3 - Absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante A07.

Tempo/h	Abs/Abs ₀
0	1,00
1	0,95
2	0,83
3	0,68
4	0,53
5	0,40
6	0,26

Por análise da Tabela 4.3 é possível observar que no ensaio em que se utilizou apenas a lâmpada (fotólise) foi conseguida uma remoção de cor de 74%, aparecendo nos ensaios fotocatalíticos seguintes, para comparação de resultados e verificação do efeito fotocatalítico dos filmes.

4.5.2 Análise dos ensaios fotocatalíticos com os vários filmes

Na Figura 4.15 consta o espectro de UV-vis da solução de corante A07, referente ao ensaio de fotocatalise com o filme de SrTiO₃. Podemos observar um decaimento das bandas características: em que se verifica uma maior remoção a 484 nm, correspondente à remoção de cor e que se deve à quebra da ligação azo; a remoção de absorvância a 310 nm é menor pois há maior dificuldade na abertura dos anéis aromáticos.

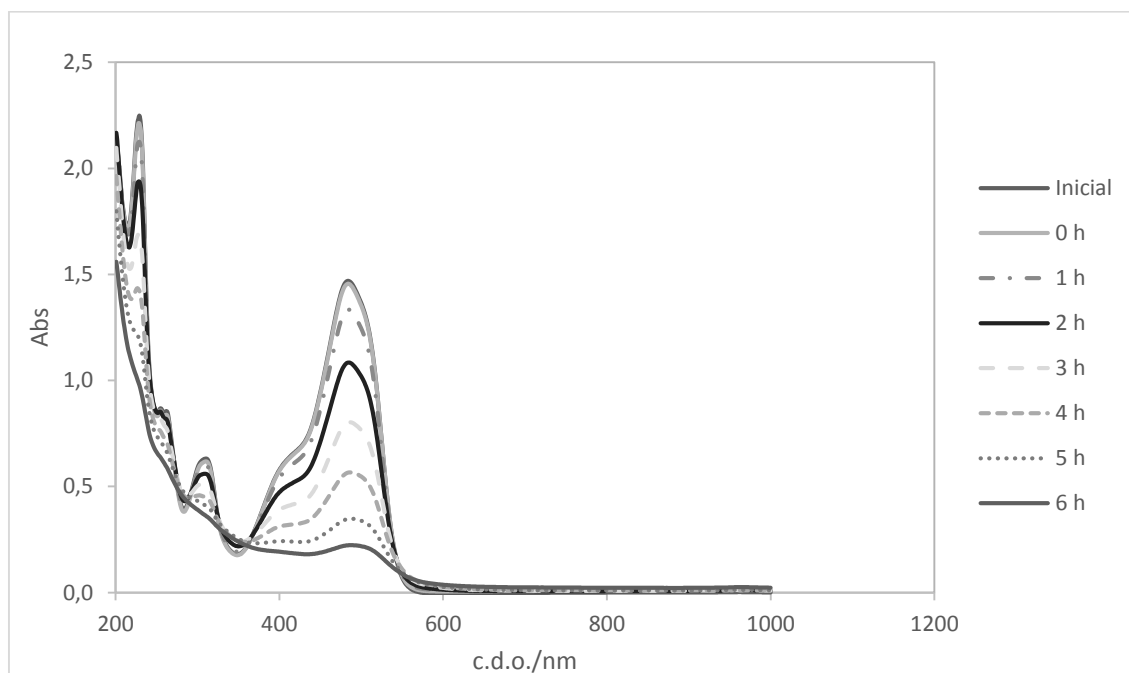


Figura 4.15 - Espectros de UV-Vis da solução de corante A07, no ensaio de fotocatalise com o filme de SrTiO₃

A Tabela 4.4, apresenta os resultados da absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante A07, no ensaio fotocatalítico com o filme de SrTiO₃.

Ao fim do ensaio da fotocatalise, há 84,8% de descoloração do corante após 6 horas de irradiação, mostrando que o corante é degradado ao longo da fotocatalise. A percentagem de adsorção na primeira hora sem irradiação foi praticamente insignificante, com um valor de 0,88 %.

Tabela 4.4 - Absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante A07, no ensaio fotocatalítico com o filme de SrTiO₃.

Tempo/h	Abs/Abs ₀
0	1,00
1	0,92
2	0,74
3	0,55
4	0,39
5	0,24
6	0,15

Da análise da Figura 4.16 é possível concluir que o filme de SrTiO₃ demonstra actividade catalítica durante o processo de fotodegradação do corante A07. No final dos ensaios, utilizando como catalisador o filme SrTiO₃ foi conseguida uma remoção de cor de 85%, superior à da fotólise, para a qual o valor foi de 74%.

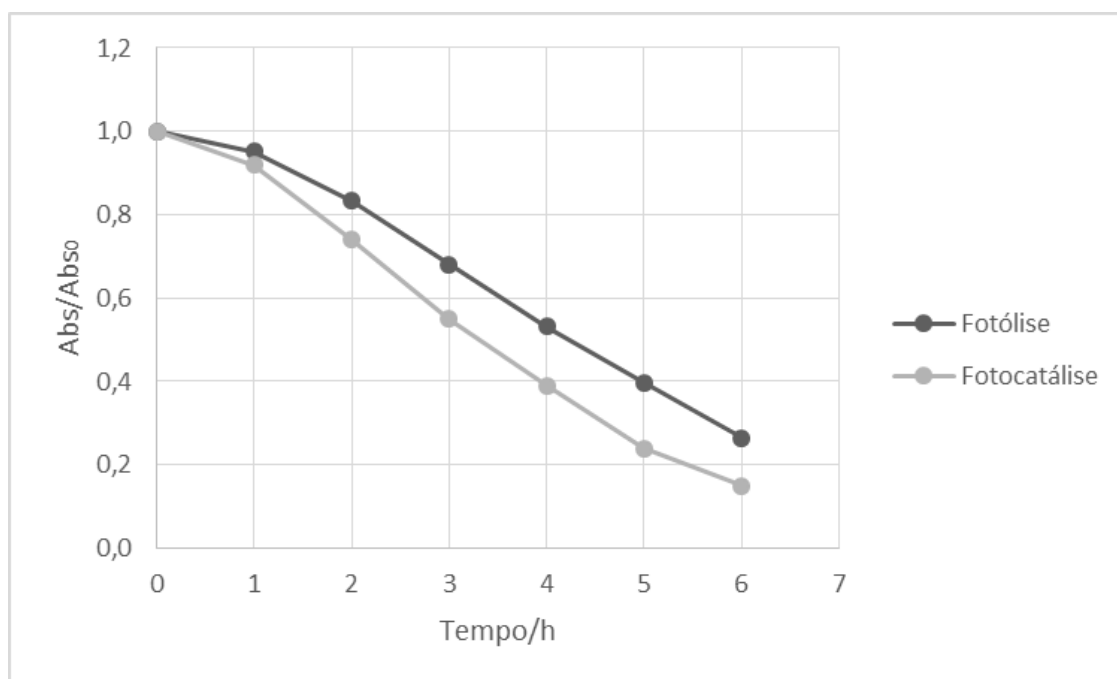


Figura 4.16 - Comparação da Absorvância relativa, ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de A07 com um de fotocatalise usando o filme de SrTiO₃

A Figura 4.17, apresenta os espectros de UV-Vis da solução de corante A07, referente ao ensaio de fotocatalise com o filme de SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃. Podemos observar mais uma vez um decaimento das bandas características.

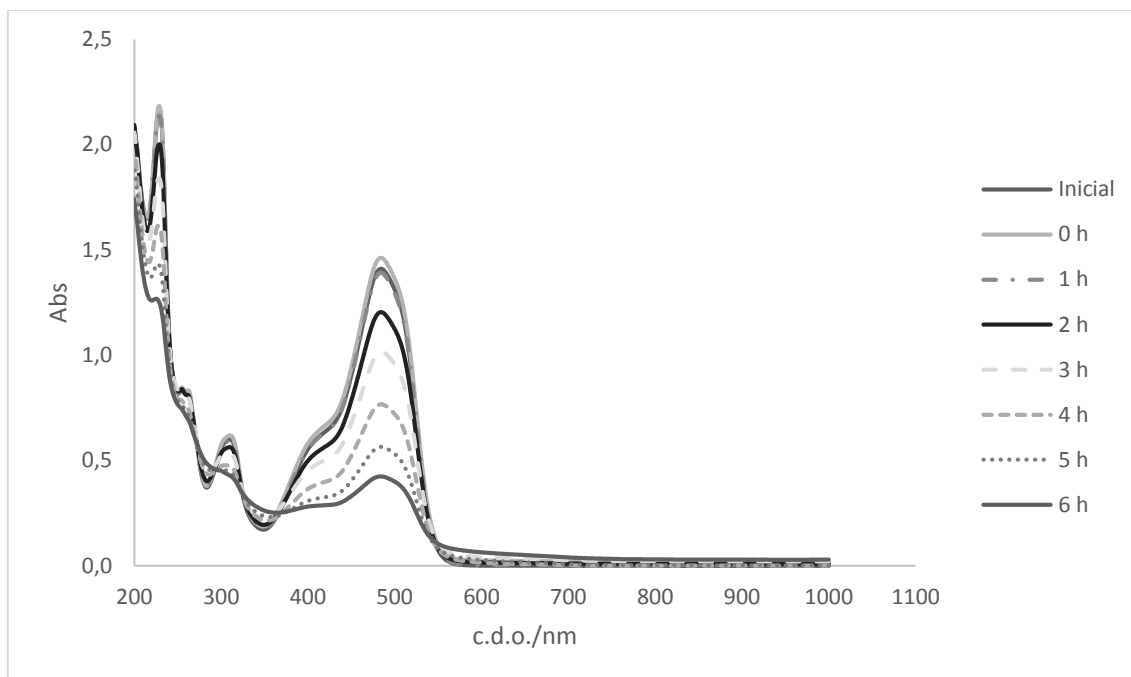


Figura 4.17 - Espectros de UV-Vis da solução do corante A07, no ensaio de fotocatalise com o filme de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$

A Tabela 4.5, apresenta os dados de remoção da cor do corante A07, utilizando o filme de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$.

A descoloração ao longo da fotocatalise, leva a 90,0% de descoloração do corante após 6 horas de irradiação, mostrando que o corante é degradado quase que na totalidade ao longo da fotocatalise. A percentagem de adsorção na primeira hora sem irradiação foi praticamente insignificante.

Tabela 4.5 - Absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante A07, no ensaio fotocatalítico com o filme de SrTiO_3 . $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$.

Tempo/h	Abs/Abs ₀
0	1,00
1	0,86
2	0,69
3	0,49
4	0,32
5	0,18
6	0,10

Da análise do Figura 4.18 é possível concluir que o filme de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ demonstrou actividade catalítica durante o processo de fotodegradação do corante A07. No final dos ensaios, utilizando como catalisador o filme $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, foi conseguida uma remoção de cor de 90,0%, superior à da fotólise, para a qual o valor foi de 74% e superior à com o filme SrTiO_3 que foi de 85%.

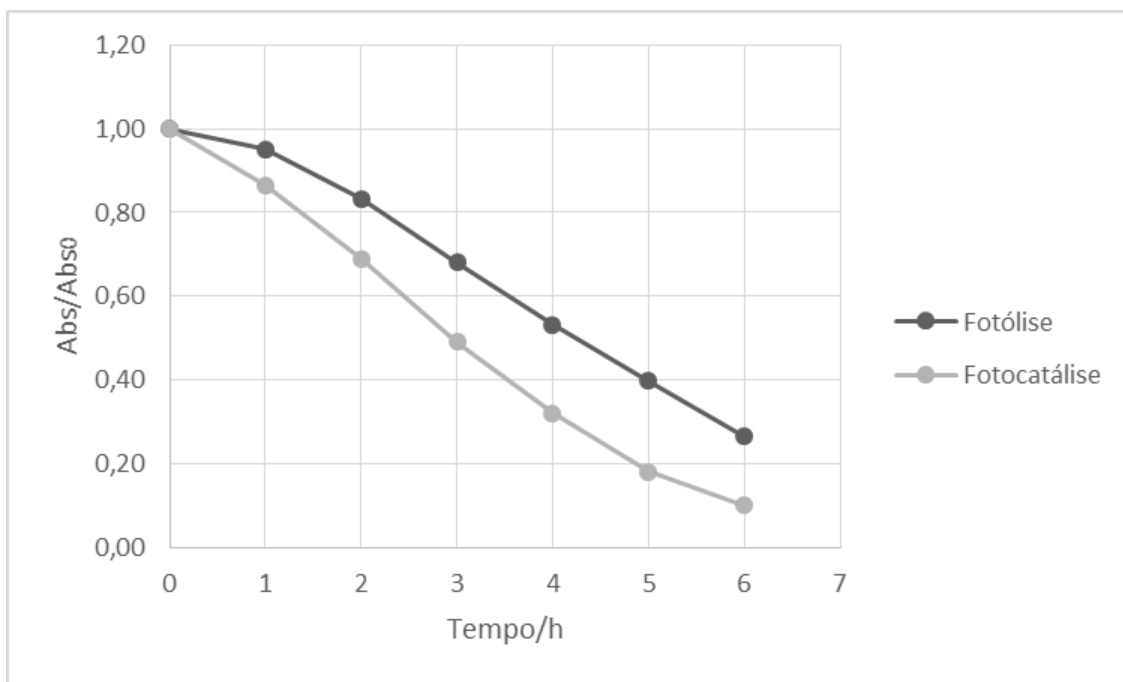


Figura 4.18 - Comparação da Absorvância relativa, ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de A07 com um de fotocatalise usando o filme de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$.

A Figura 4.19, apresenta os espectros de UV-Vis da solução de corante A07, referente ao ensaio de fotocatalise com o filme de SrFeO_3 . Mais uma vez podemos observar um decaimento das bandas características.

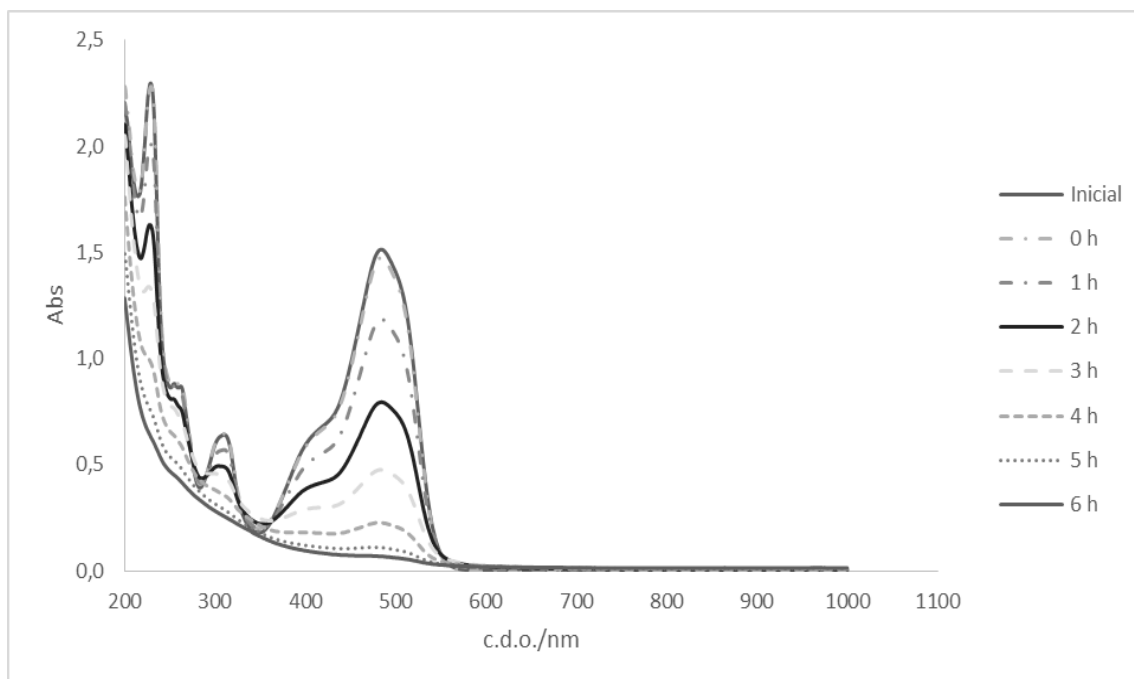


Figura 4.19 - Espectros de UV-Vis da solução do corante A07, no ensaio de fotocatalise com o filme de SrFeO_3

A Tabela 4.6, apresenta os dados de remoção da cor do corante A07, utilizando o filme de SrFeO₃.

No final do ensaio da fotocatalise, há 95,4% de descoloração do corante após 6 horas de irradiação, mostrando que o corante é degradado praticamente na totalidade ao longo da fotocatalise. A percentagem de adsorção foi praticamente insignificante com um valor de 2,58%.

Tabela 4.6 - Absorvância relativa, a 484 nm, da solução de corante A07, no ensaio fotocatalítico com o filme de SrFeO₃.

Tempo/h	Abs/Abs ₀
0	1,00
1	0,80
2	0,54
3	0,32
4	0,15
5	0,07
6	0,05

Da análise do Figura 4.20 é possível concluir que o filme de SrFeO₃ demonstrou actividade catalítica durante o processo de fotodegradação do corante A07. No final dos ensaios, utilizando como catalisador o filme SrFeO₃, foi conseguida uma remoção de cor de 95,0%, superior à da fotólise, para a qual o valor foi de 74% e às dos outros filmes da série SrTi_{1-x}Fe_xO₃ testados.

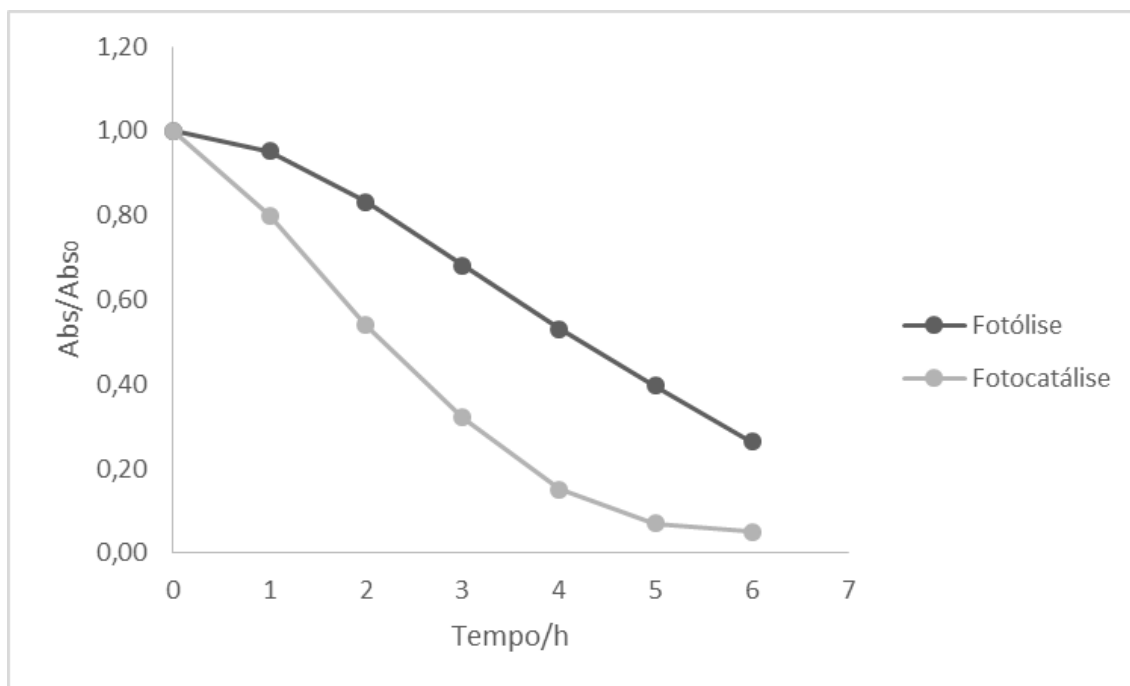


Figura 4.20 - Comparação da Absorvância relativa, ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de A07 com um de fotocatalise usando o filme de SrFeO₃

A Figura 4.21, apresenta os espectros de UV-Vis da solução de corante AO7, referentes ao ensaio de fotocatalise com o filme de TiO₂. Podemos observar um decaimento das bandas características mais rápido que o verificado nos ensaios dos óxidos com estrutura tipo perovskite.

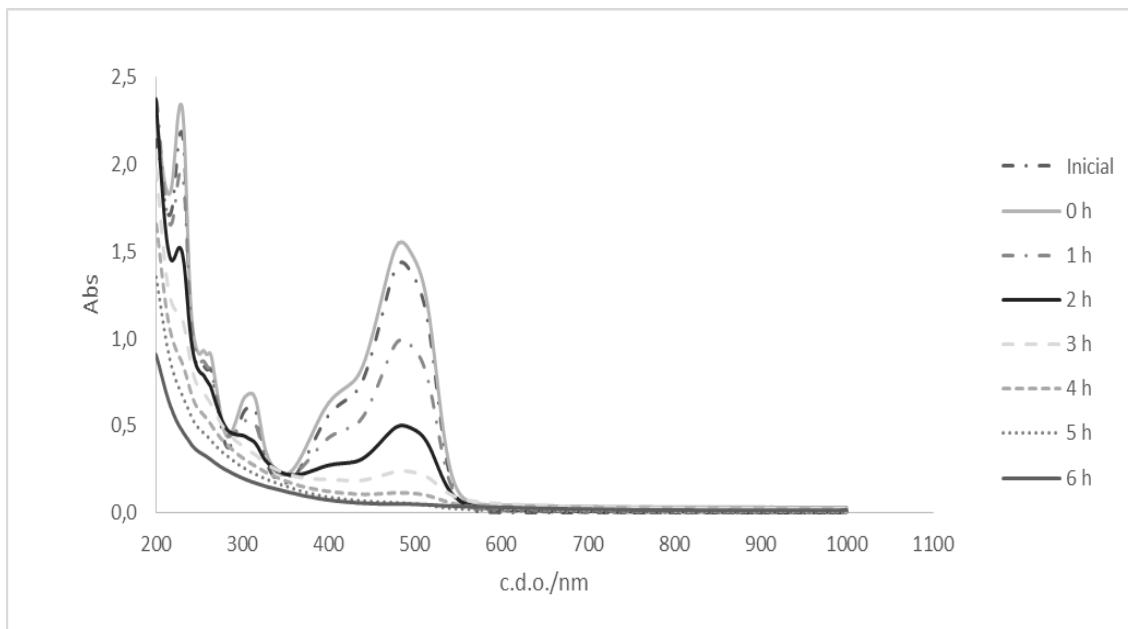


Figura 4.21 - Espectros de UV-Vis da solução do corante AO7, no ensaio fotocatalítico utilizando o filme de TiO₂.

A Tabela 4.7, apresenta os dados de remoção da cor do corante AO7, utilizando o filme de TiO₂. Na descoloração ao longo da fotocatalise, há 96,8% de descoloração do corante após 6 horas de irradiação, mostrando que o corante é degradado praticamente na totalidade ao longo da fotocatalise. A percentagem de adsorção foi de -7,91%, tal facto dever-se-á a algum erro experimental.

Tabela 4.7 - Absorvância relativa da solução de corante AO7, a 484 nm, no ensaio fotocatalítico com o filme TiO₂

Tempo/h	Abs/Abs ₀
0	1,00
1	0,64
2	0,32
3	0,15
4	0,07
5	0,04
6	0,03

Da análise da Figura 4.22 é possível concluir que o filme de TiO₂ demonstrou actividade catalítica durante o processo de fotodegradação do corante AO7. No final dos ensaios,

utilizando como catalisador o filme de TiO₂, foi conseguida uma remoção de cor de 97,0%, superior às de todos os ensaios anteriores.

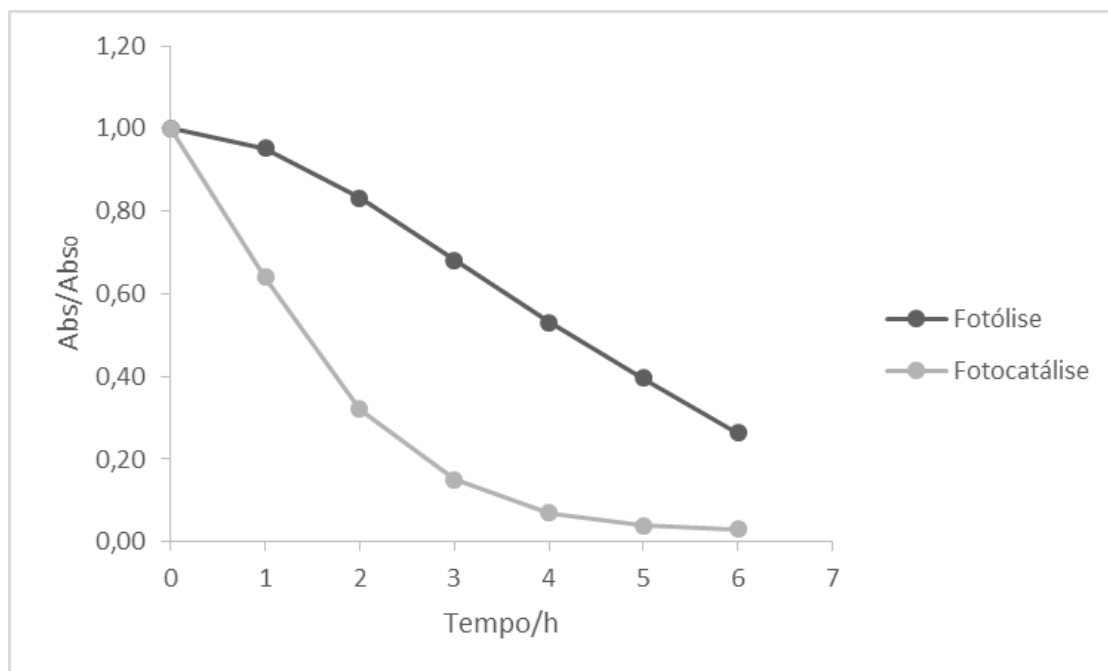


Figura 4.22 - Comparação da Absorvância relativa ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de A07 com um de fotocatalise usando o filme de TiO₂.

Na Tabela 4.8 estão registados os valores de Abs/Abs₀ da fotocatalise dos filmes SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, SrFeO₃ e TiO₂ assim como os relativos à fotólise.

Tabela 4.8 - Valores de Abs/Abs₀, a 484 nm, da fotocatalise dos filmes SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, SrFeO₃ e TiO₂, e da fotólise do mesmo corante.

----- Tempo/h	Valores de Abs/Abs ₀ (484 nm)				
	Fotólise	Fotocatalise			
		SrTiO ₃	SrTi _{0,5} Fe _{0,5} O ₃	SrFeO ₃	TiO ₂
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1	0,95	0,92	0,86	0,80	0,64
2	0,83	0,74	0,69	0,54	0,32
3	0,68	0,55	0,49	0,32	0,15
4	0,53	0,39	0,32	0,15	0,07
5	0,40	0,24	0,18	0,07	0,04
6	0,26	0,15	0,10	0,05	0,03

Pela análise da Tabela 4.8 podemos observar que houve diminuição dos valores de absorvância relativa da solução do corante em função do tempo de fotocatalise. Essa análise mostra também que o corante sofreu uma maior descoloração com a utilização do filme de TiO₂ (97%), seguido

do filme de SrFeO_3 (95%) depois do filme de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (90%) e finalmente apresentando o menor valor de percentagem de degradação do corante AO7 para o filme SrTiO_3 (85%). No entanto, pode também ser observado que qualquer um dos filmes utilizados apresenta um valor de percentagem de descoloração do corante AO7 superior ao da fotólise (74%).

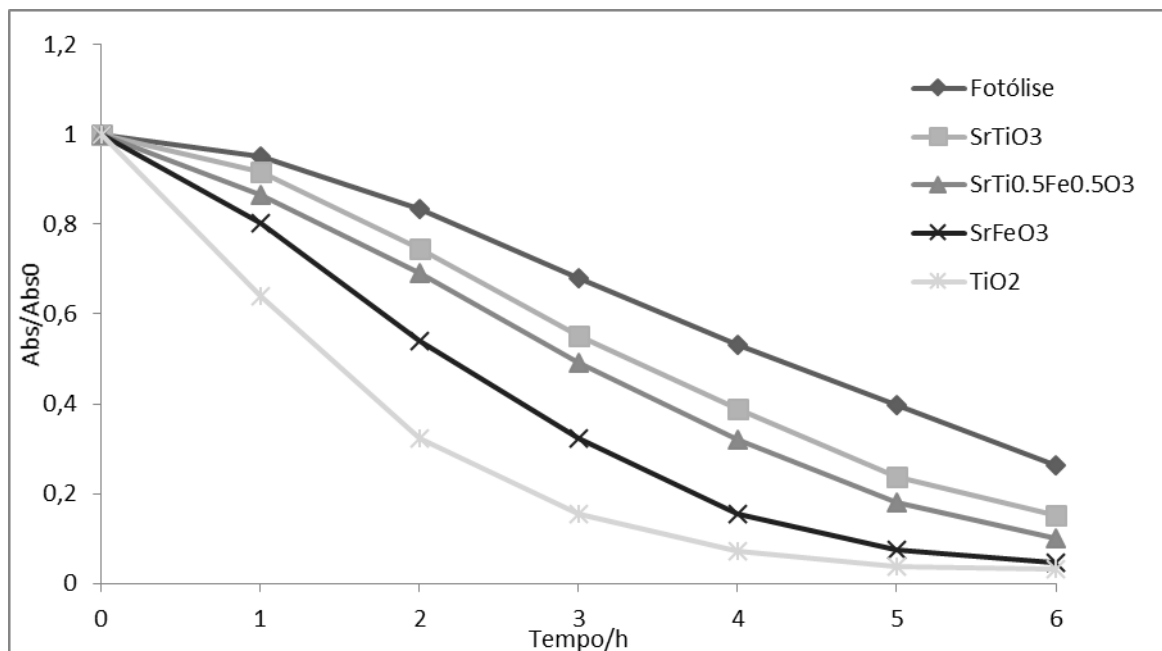


Figura 4.23 - Comparação da Absorvância relativa, ao c.d.o. de 484 nm, de um ensaio de fotólise da solução de AO7 com os de fotocatalise usando os filmes de SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$, SrFeO_3 e TiO_2 .

Os perfis de fotodegradação do Acid Orange 7, para um intervalo de tempo 6 horas de irradiação, usando os vários filmes fotocatalíticos, é comparado na Figura 4.23, onde é possível concluir que de todos os filmes utilizados, o filme de TiO_2 é o que demonstra maior actividade fotocatalítica durante o processo de fotodegradação do corante AO7. Tal facto poder-se-á dever às excelentes propriedades fotocatalíticas deste material e também ao facto da sua granulometria ser nanométrica, e conduzir a uma área superficial real muito superior às dos outros óxidos, e portanto, a uma área fotocatalítica também superior. Quanto à série de óxidos com estrutura tipo perovskite, verifica-se um aumento do efeito fotocatalítico com o aumento do teor de Fe, que poderá ser explicado pela presença do mesmo, mas também pelo fato referido anteriormente em que, por observação das micrografias, se verificou uma diminuição da dimensão média dos cristalitos com a substituição de Ti por Fe nas estruturas dos compostos, levando a um aumento da área superficial real dos filmes e da respetiva área fotoativa.

Ghaffari e colaboradores (2012), verificaram em estudos fotocatalíticos com compostos desta série de óxidos, usando os pós dispersos, que a atividade fotocatalítica aumentava com o teor em ferro, e fazendo a comparação com o uso de TiO_2 P25 também na forma dispersa, concluíram que os óxidos, com estrutura tipo perovskite, apresentavam maior efeito fotocatalítico, contrariamente ao verificado neste trabalho. Tal resultado dever-se-á principalmente ao fato

desses estudos terem sido feitos irradiando as amostras com luz visível e não com radiação ultra-violeta, como a usada neste trabalho e sabe-se, desde há muito, que a resposta do TiO_2 à radiação U.V. é muito positiva, mas não para a radiação na zona do visível.

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

CAPÍTULO 5

Conclusões e Propostas de trabalho futuras

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

5.1 Conclusões

No presente trabalho amostras de pós de SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃ e SrFeO₃, de estrutura perovskite foram obtidas usando como método de síntese o Cerâmico. Os pós foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X, tendo-se indexado todos os compostos numa estrutura cristalina cúbica. O parâmetro de malha foi determinado para os compostos estudados da série SrTi_{1-x}Fe_xO₃, variando de a=3,9169Å até a=3,86541Å, de x=0,0 até x=1,0, respetivamente, tendo-se verificado a obediência à lei de Végard. A substituição de Ti por Fe fez diminuir o parâmetro da unidade de malha, como seria de prever, pois substitui-se um ião maior por um menor.

As amostras na forma de pós foram caracterizadas morfológicamente por Microscopia eletrónica de varrimento e Microscopia eletrónica de transmissão, verificando-se a obtenção de partículas menores que 1 µm, em alguns casos de cerca de 20 nm. De um modo geral, verifica-se que a dimensão dos cristalitos diminui com a substituição de Sr por Fe.

Os filmes destes óxidos foram preparados com sucesso pelo método de “slurry-paint” utilizando como substrato placas de espuma de níquel. Preparou-se igualmente com sucesso, pelo mesmo método, um filme de TiO₂ P25 comercial. A preparação destes filmes imobilizando os pós num substrato facilita o processo de reutilização do fotocatalisador relativamente ao uso de pós dispersos.

Filmes de SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, SrFeO₃ e TiO₂, foram usados com sucesso, como fotocatalisadores, na fotodegradação de soluções do corante AO7 com concentrações de 25 mg L⁻¹. A eficiência da fotocatalise foi medida através das percentagens de degradação e de descoloração da solução de corante AO7, sob a ação de radiação ultra-violeta, tendo-se verificado uma resposta fotocatalítica positiva por parte dos compostos estudados.

Verificou-se que a eficiência fotocatalítica dos filmes da série de óxidos com estrutura perovskite estudada SrTi_{1-x}Fe_xO₃, aumenta com o valor de x, ou seja, com o teor em Fe, no entanto, o filme de TiO₂ é aquele que apresenta maior eficiência na degradação do corante. As remoções de cor obtidas com os filmes fotocatalíticos SrFeO₃ e o SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃SrFeO₃ e TiO₂, ao fim das 6 h de ensaio, foram 84,8, 90,0, 95,4% e 96,8%, respetivamente. Pode concluir-se que a perovskite SrFeO₃ apresenta quase tão bom desempenho como o fotocatalisador mais referenciado na literatura, o TiO₂.

Este comportamento está relacionado principalmente com o tamanho dos cristalitos, uma vez que o SrFeO₃ apresenta o menor tamanho de partícula e conseqüentemente maior área superficial em relação aos outros filmes da série, o que o torna mais activo na degradação de corantes. Por outro lado, a presença de Fe nos estados de oxidação de Fe⁴⁺ e/ou Fe³⁺ pode levar a uma não estequiometria da perovskite, de SrTi_{1-x}Fe_xO₃ para SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} para se verificar a compensação de carga, e o aumento das “lacunas” em oxigénio poderá contribuir para aumento do efeito fotocatalítico dos compostos.

O filme de TiO₂ apresentar melhores resultados prende-se com o fato de além de ter uma energia de gap adequada à irradiação com luz ultra-violeta, os pós comerciais usados apresentam uma predominância da fase mais ativa, a anatase, e além disso apresentam granulometria nanométrica.

Os resultados mostram que os filmes de SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, SrFeO₃ e TiO₂ apresentam uma efetiva atividade fotocatalítica na degradação do corante A07, podendo ser utilizados como fotocatalisadores para a degradação de outros poluentes orgânicos.

5.2 Propostas de trabalho futuras

Relativamente ao trabalho futuro que poderá ser desenvolvido para dar continuidade ao estudo aqui apresentado, podemos apontar algumas sugestões, tais como:

- Estudo da atividade fotocatalítica dos filmes de SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, SrFeO₃ e TiO₂, na degradação de outros corantes, e na degradação de mistura de corantes.
- Otimização das condições de “sputtering” para se conseguir preparar filmes por este método a partir dos compostos sintetizados com estrutura tipo perovskite.
- Efetuarem-se ensaios cinéticos das degradações de corantes ou mesmo usando métodos de detecção mais sofisticados, fazer um seguimento do aparecimento de espécies intermédias no decorrer da degradação através de métodos cromatográficos e espectrometria de massa acoplada.
- Estudo de outras superfícies possíveis para servirem de matrizes imobilizadoras.
- Aprofundar o estudo destes materiais, pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Aperfeiçoar o processo de síntese para temperaturas inferiores a 1200°C.
- Realizar testes fotocatalíticos com outros tipos de poluentes orgânicos e não apenas com corantes.

Referências bibliográficas

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Aksu, Z., 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Biochemical Engineering Journal*, 7, 79-84.

Araújo, M. E. M., 2005. Corantes naturais para têxteis - da antiguidade aos tempos modernos. *Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa*.

Anliker, R., 1977. Color Chemistry and the Environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1, 211-237.

Baedi, J.; Hosseini, S.M.; Kompany, A.; Kakhki, E. A., 2008. Structural, electronic and optical properties of lead zirconate. *Physica Status Solidi (B)*, 245(11), 2572-2580.

Burnside, S. et al., 1999. Nanocrystalline mesoporous strontium titanate as photoelectrode material for photosensitized solar devices: Increasing photovoltage through flatband potential engineering. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(43), 9328-9332.

Brixner, L. H., 1968. Preparation and Properties of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ System. *Materials Research Bulletin*, 3(4), 299-301.

Barbosa, D. A. B., 2011. Pós-Graduação em Física: *Síntese e caracterização vibracional de Perovskitas complexas estequiometria A(Ni_{1/3}B_{2/3})O₃ com A= Ca²⁺; Sr²⁺; Ba²⁺; e B' = Nb⁵⁺; Ta⁵⁺*. Universidade do Maranhão, São Luís.

Bersani, D.; Lottici, P.; Ding, X., 1998. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 72(1), 73-75.

Bleicher, L.; Sasaki, J. M., 2000. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. *Apostila*. Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Bednorz, J. G.; Muller, K. A., 1986. *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*, 64, 189-193.

Bem, V. R., 2011. Síntese e fotossensibilização de nanotubos de titanatos. *Trabalho de Final de Mestrado para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia Civil de Lisboa: Área Departamental de Engenharia Química*.

Cervantes, T.; Zaia, D.; Santana, H., 2009. Estudo da fotocatalise heterogénea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, 32, 2423-2428.

Clevenger, T. R., 1963. Effect of Fe⁴⁺ in the system SrFeO₃- SrTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 46(5), 207-210.

Castro, A.L.; Nunes, A. P. C.; Costa, F. M.; Florêncio, M. H., 2008. "Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity", *Solid State Sciences*, 10(602).

Coelho, D. M. A.; de Lemos, F. C. D., 2012. Síntese e caracterização de óxidos ternários nanoestruturados puros e dopados. Campus de Palmer: Tabalho de Licenciatura em Química. Brasil.

Davidson, M. W.; Lofgren, G. E., 1991. Photomicrography in the geological sciences. *Journal of Geological Education*, 39, 403-408.

Da Silva, L. F. et al., 2009. Synthesis and thermal decomposition of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (0.0 < x < 0.1) powders obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97(1), 173-177.

Da Silva, L. F., 2009. *Síntese e Caracterização do Composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ Nanoestruturado*. (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

Da Silva, L. F., 2013. Síntese e caracterização do composto SrTiO₃ e SrTi_{1-x}Fe_xO₃ através do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Tese para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo: Escola de Engenharia de São Carlos.

Dedavid, B. A; Gomes, C. I.; Machado, G., 2007. Microscopia Eletrônica de Varredura, *Aplicações e preparação de amostras, Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: Edipuc,60-65.

Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. e Behnajady, M. A., 2005. "Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 168(1-2), 39-45.

Faber, M., 2010. Tratamento fotocatalítico de corante ácido usando filmes de vidro/TiO₂ e degradação fotoeletrocatalítica de corante VAT sobre eletrodos de filmes finos de Ti/TiO₂. *Tese de Doutorado*. Araraquara-Brasil.

Federov, L.A.; Sokolovskii, S.A., 1987. NMR titrations as a means for structural studies of organic analytical reagents based on the study of azo-quinone-hidrazone tautomerism by carbon-13 NMR spectroscopy. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 42(10), 1753-1761.

Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A., 2007. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (14), 2664-2672.

Fujishima, A.; Zhang, X. T., 2006. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (5-6), 750-760.

Griffiths, J., 1972. Prediction of colour change in dye equilibria. I. Azo and hydrazone tautomers and anions of 4-phenylazo-1-naphthols. *Journal of the Dyers and Colourists*, 88, 106-109.

Guarantini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B., 2000. Corantes Têxteis. *Revista Química Nova*, 25(1), 71-78.

Gabriel, B., 1985. SEM: A user's manual for materials science. *American Society for Metals*, USA.

Ghaffari, M.; Huang, H.; Tan, P. Y.; Tan, O.K., 2012. Synthesis and visible light photocatalytic properties of SrTi_(1-x)Fe_xO_(3-δ) powder for indoor decontamination. *Powder Technology*, 221-225.

Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A., 2005. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 8269-8285.

Hihara, T.; Okada, Y.; Morita, Z., 2003. Reactivity of phenylazonaphthol sulphonates, their estimation by semiempirical molecular orbital PM5 method, and the relation between their reactivity and azo-hidrazone tautomerism. *Dyes and Pigments*, 59, 201-222.

Hu, Y.; Tsai, H.L.; Huang, C.L., 2003. Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*. 344(1-2), 209-214.

Herman, G. S.; Gao, Y.; Tran, T. T.; Osterwalder, J., 2000. X-ray photoelectron diffraction study of an anatase thin film: TiO₂(001). *Surface Science*. 447(1-3), 201-211.

Ishihara, T., 2009. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. *Springer Dordrecht Heidelberg London New York*, 11-13.

JIN, K. X.; et al., 2012. Tunable photovoltaic effect and solar cell performance of self-doped perovskite SrTiO₃. *Aip Advances*, 2(4), 042131.

Kulagin, N. A. et al., 1981. Spectra and radiation stability of SrTiO₃ single-crystals activated with 3d and 4f ions. *Optika I Spektroskopiya*, 50(5), 888-892.

Kudo, A., 2006. Development of photocatalyst materials for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(2), 197-202.

Luan, J. F.; Li, M.; Ma, K.; Li, Y. M.; Zou, Z. G., 2011. Photocatalytic activity of novel Y₂InSbO₇ and Y₂GdSbO₇ nanocatalysts for degradation of environmental pollutant rhodamine B under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 167 (1), 162-171.

Leal, S. H. B. S., 2006. Preparação e caracterização de pós e filmes cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. *Tese (Doutorado em Ciências: Química Inorgânica) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos*. São Carlos.

Lima, R., 2006. Taninos Hidrolisáveis em Bixa orellana L, *Química Nova*, 29(3), 507-509.

Lopes, A.; Ciriaco, L.; Frade, T.; Gomes, A.; Pereira, M. I. S., 2012. Fotoeletrodegradação do corante AO7 utilizando filmes de nanocompósitos de ZnO-TiO₂. *Química Nova*, 35(1), 30-34.

Lopes, F. W. B., 2011. Estudo dos óxidos A₂B₂O₇ e ABO₃ a base de Terras raras, para aplicações térmicas e catalíticas a altas temperaturas. Universidade Federal do rio Grande do Norte (Brasil) e Université du Sud-Toulon/Var (França): Tese de doutorado em Engenharia Química.

Lide, D. R., 2009. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89 th ed. *CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL*.

Malik, R.; Ramteke, D. S.; Wate, S. R., 2007. Adsorption of malachite green on groundnut Shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (9), 1129-1138.

Martins, A. O.; Canalli, V. M.; Azevedo, Pires, M., 2006. Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. *Dyes and Pigments*, 68(2-3), 227-234.

Martinez-Huitle, C. A.; Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B Environmental*, 87 (3-4), 105-145.

Marcilly, C.; Courty, P.; Delmon, B., 1970. Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxid Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(1).

Mahmoodi, N. M.; Arami, M.; Limaee, N. Y.; Tabrizi, N. S., 2006. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295 (1), 159-164.

Meuffels, P., 2007. Propane gas sensing with high-density SrTi_{0.6}Fe_{0.4}O_(3-delta) ceramics evaluated by thermogravimetric analysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(1), 285-290.

Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F., 1998. A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21(1), 69-72.

Oakes, J.; Gratton, P., 1998. Kinetic Investigations of Azo Dye Oxidation in Aqueous Media. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1857-1864.

Obon, J. M.; Castellar, M. R.; Cascales, J. A.; Fernandes-Lopez, J. A., 2005, " Assessment of the TEAC method for determining the antioxidant capacity of synthetic red food colorants". *Food Research International*. 38, 843-845.

Oliveira, A. L. M., 2013. Synthèse et caractérisations de poudres et couchés minces de SrSn_{1-x}Ti_xO₃. *Thèse/ Université de Rennes 1* (sous le sceau de l'université Européenne de Bretagne, pour le grade de Docteur de l'Université de Rennes 1: Mention-Chimie).

Olea, C. A. W., 2002. Caracterização por microscopia eletrônica do aço SAE1141 microligado ao Nb. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, escola de Engenharia: Dissertação de Mestrado em engenharia Mecânica. Porto Alegre, Brasil.

Podus, L. P.; Tarasenko, L. M.; Ali, A. A., 1988. Determination of the unit-cell parameter of a SrTiO₃ crystal. *Inorganic Materials*, 24(1), 78-80.

Peña, M. A.; Fierro, J. L. G., 2001. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*. 101, 1981-2018.

Pascoal, S.; Lima, C.; Sousa, J.; Lima, G.; Vieira, F., 2007. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Química Nova*, 30, 1082-1087.

Pelton, R.; Geng, X. L.; Brook, M., 2006. Photocatalytic paper from colloidal TiO₂ - fact or fantasy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 127 (1), 43-53.

Rauf, M. A.; Ashraf, S. S., 2009. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, 151 (1-3), 10-18.

Ribeiro, J., 2002. Pós-Graduação em Química: *Estudo da substituição de TiO₂ por Ta₂O₅ em preparação, caracterização eletroquímica e investigação estrutural e morfológico*. Ribeirão Preto, São Paulo.

Rothschild, A.; Menesklov, W.; Tuller, H. L.; Ivers-Tiffée, E., 2006. Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} solid solutions. *Chemistry of Materials*, 18(16), 3651-3659.

Skoog, D. A.; Leary, J. J., 1992. *Principles of Instrumental Analysis*, 4o Ed., New York: Saunders College Publishing.

Silva, L. F.; Bernardi, M. I. B.; Maia, L. J. Q.; Frigo, G. J. M.; Mastelaro, V. R., 2009. Synthesis and thermal decomposition of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (0.0 a parts per thousand currency sign x a parts per thousand currency sign 0,1) powders obtained by the polymeric precursor method. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 97(1), 173.

Shein, I. R.; Kozhevnikov, V. L.; Ivanovskii, A. L., 2008. First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites SrMO₃ (M=Ti, V, Z and Nb) in comparison with SrSnO₃. *Solid State Sciences*, 10(2), 217-225.

Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C., 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York: John Wiley and Sons.

Shannon, R. D.; Prewitt, C. T., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides *Acta Cryst.*, B25, 925-928.

Segal, D., 1997. Chemical synthesis of ceramic materials. *J. Mater. Chem.*, 7(8), 1297.

Sakai, H.; Ito, E.; Cai, R.X.; Yoshioka, T. Kubota, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, U., 1994. Intracellular Ca²⁺ concentration change of T24 cell under irradiation in the presence of TiO₂ ultrafine particles. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1201(2), 259-265.

Silva, A. C., 2006. Degradação de corante em meio salino por ozonização. *Tese de grau de Doutor em Ciências de Engenharia Química*. Rio de Janeiro-Brasil.

Subramanian, R.; Denney, P. E.; J. Singh, J.; Otonari, M., 1998. *Journal of Materials Science* 33, 3471-3480.

Stoyanov, S., Antonov, L., Soloveytchik, B., Petrova, V., 1994. Quantative analysis of tautomeric Equilibrium in 1-Phenylazo-4-naphthols - a New Approach. *Dyes and Pigments*, 26, 149-158.

Tejuca, L.G.; Fierro, L.G., 1993. Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides. Marcel Dekker, New York.

Tejuca, L.G.; Fierro, L.G.; Tascón, J.D., 1989. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide, Academic Press, New York.

Vasques, A. R., 2008. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Universidade Federal de Santa Catarina: Centro Tecnológico- Departamento de engenharia Química e engenharia de Alimentos. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis.

Vracar, M. et al., 2007. Jahn-Teller distortion around Fe(4+) in Sr(FexTi1-x)O3-delta from X-ray absorption spectroscopy, X-ray diffraction, and vibrational spectroscopy. *Physical Review B*, 76(17), 12.

West, A., 1999. Basic solid state chemistry. *John Wiley & Sons Ltd.*, Chichester, England.

Weller, M. T., 1994. Inorganic materials chemistry. *Oxford Science Publications*, New York.

Yan, W.; Chen, B.; Mahurin, S. M.; Hagaman, E. W.; Dai, S.; Overbury, S. H., 2004. Surface sol-gel modification of mesoporous silica materials with TiO₂ for the assembly of ultrasmall gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*. 108(9), 2793-2796.

Yuzyuk, Y. I., 2012. Raman Scattering spectro of ceramics, films, and superlattices of ferroelectric perovskites: A review. *Physics of the solid state*, 54(5), 1026-1059.

Zhang, W. F.; Zhang, M. S., 2000. Study of photoluminescence and eletronic states in nanophase struntium titanate. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 70(1), 93-96.

Zhang, W. F.; Tang, J.; Ye, J., 2006. Photoluminscence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. *Chemical Physical Letter*, 418,174-177.

Zhang, W. F.; Tang, J.; Ye, J., 2007. Structural, photocatalytic and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M= Ca, Sr and Ba) photocatalysts. *Journal of Material Research*, 22, 1859-1861.

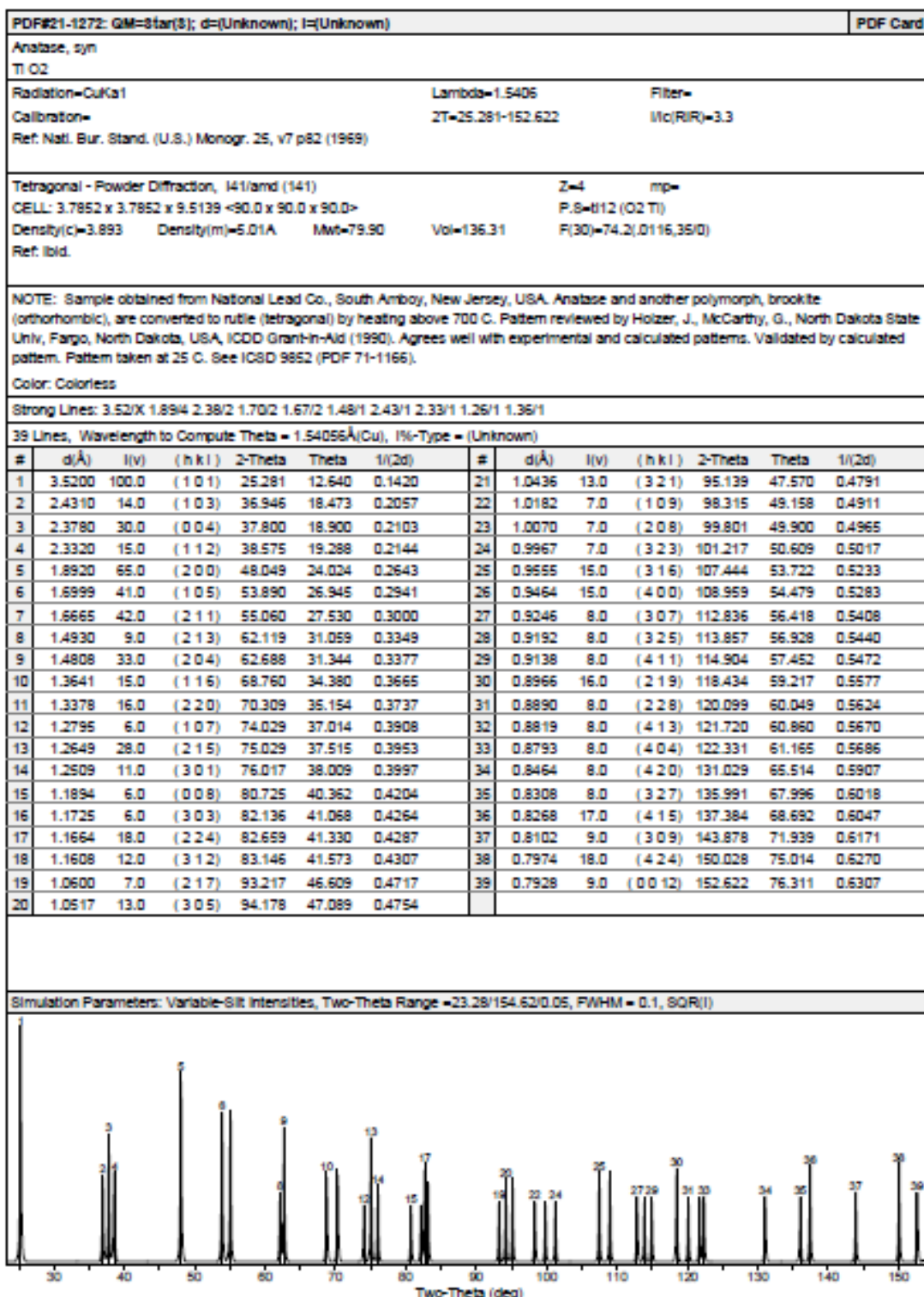
Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO₃, SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃ e TiO₂ na fotodegradação do corante A07 (Acid Orange 7)

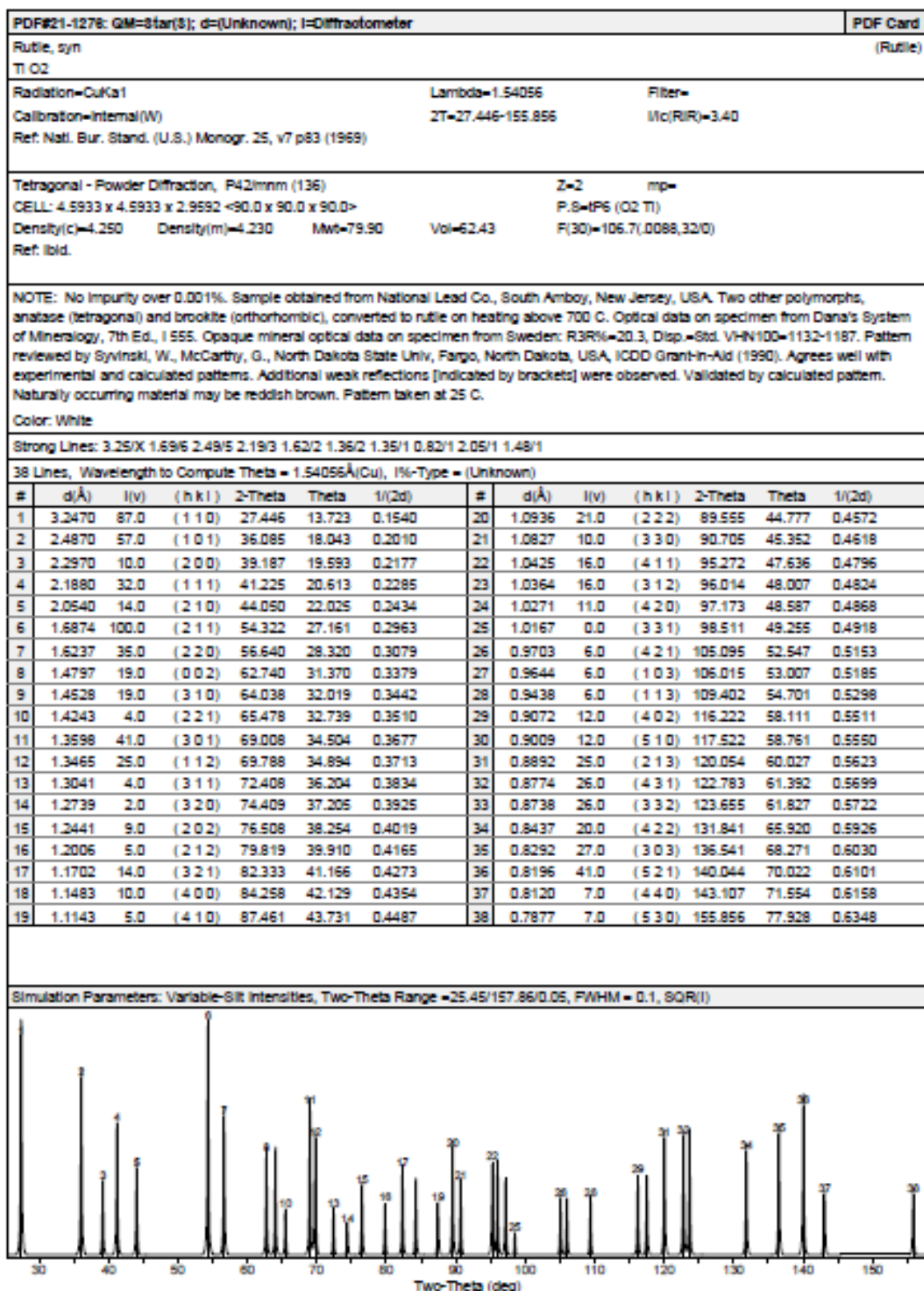
Zollinger, H., 2003. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. Wiley-VCH, 3rd revised ed., Weinheim.

Anexos

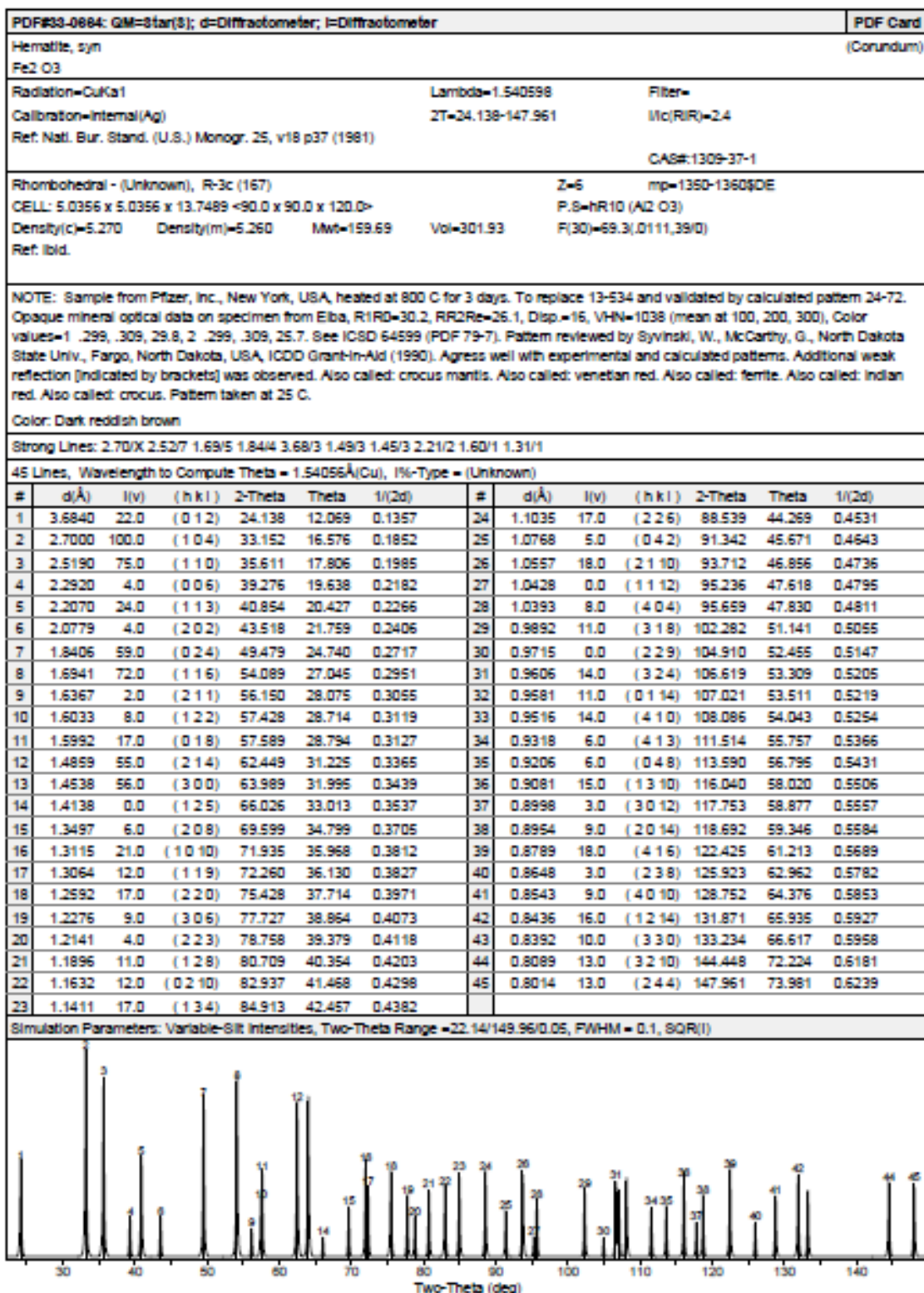
Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

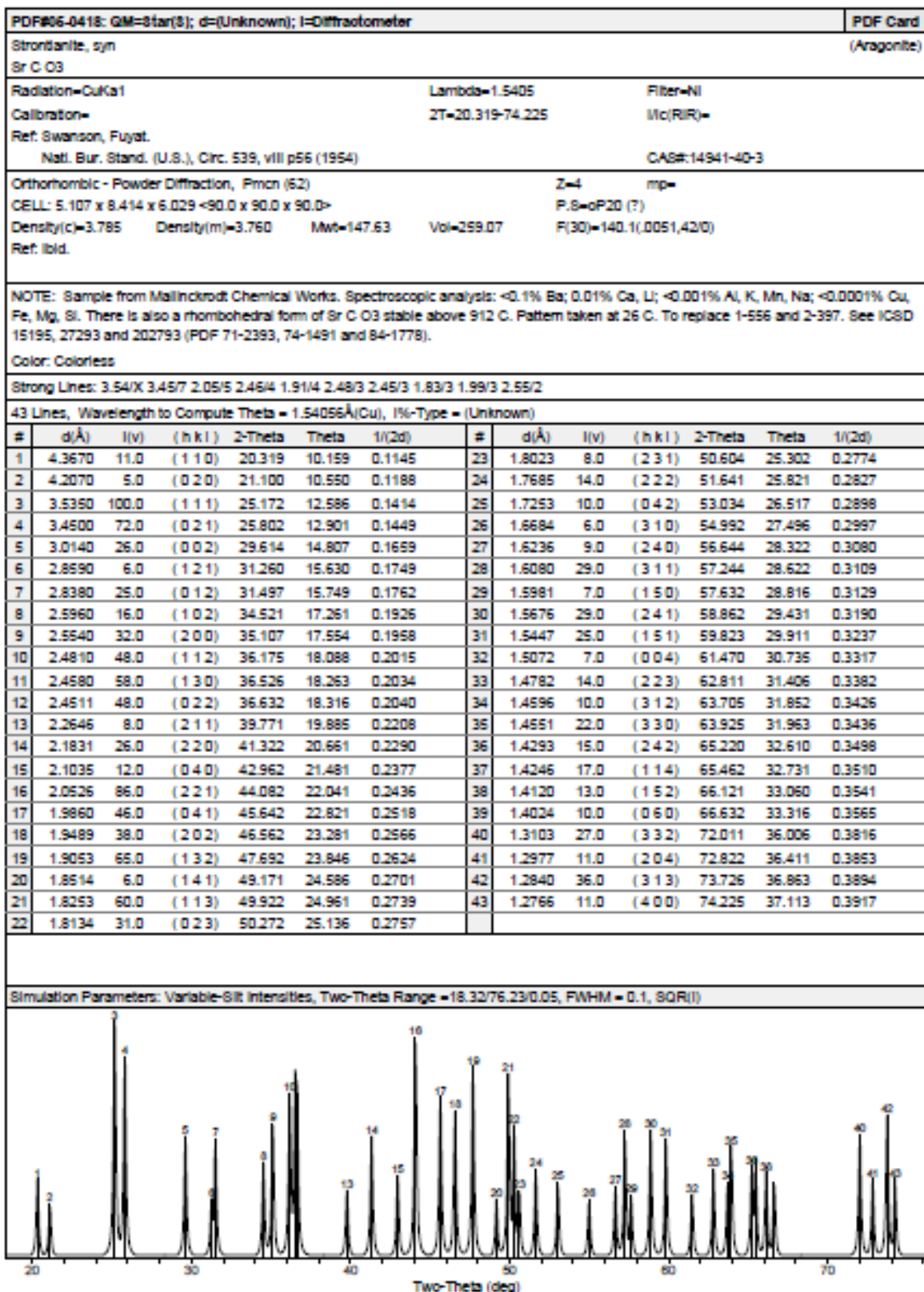
Anexo I - TiO₂ (Ficheiros PDF#21-1272 (Anatase) e PDF#21-1276 (Rutilo))



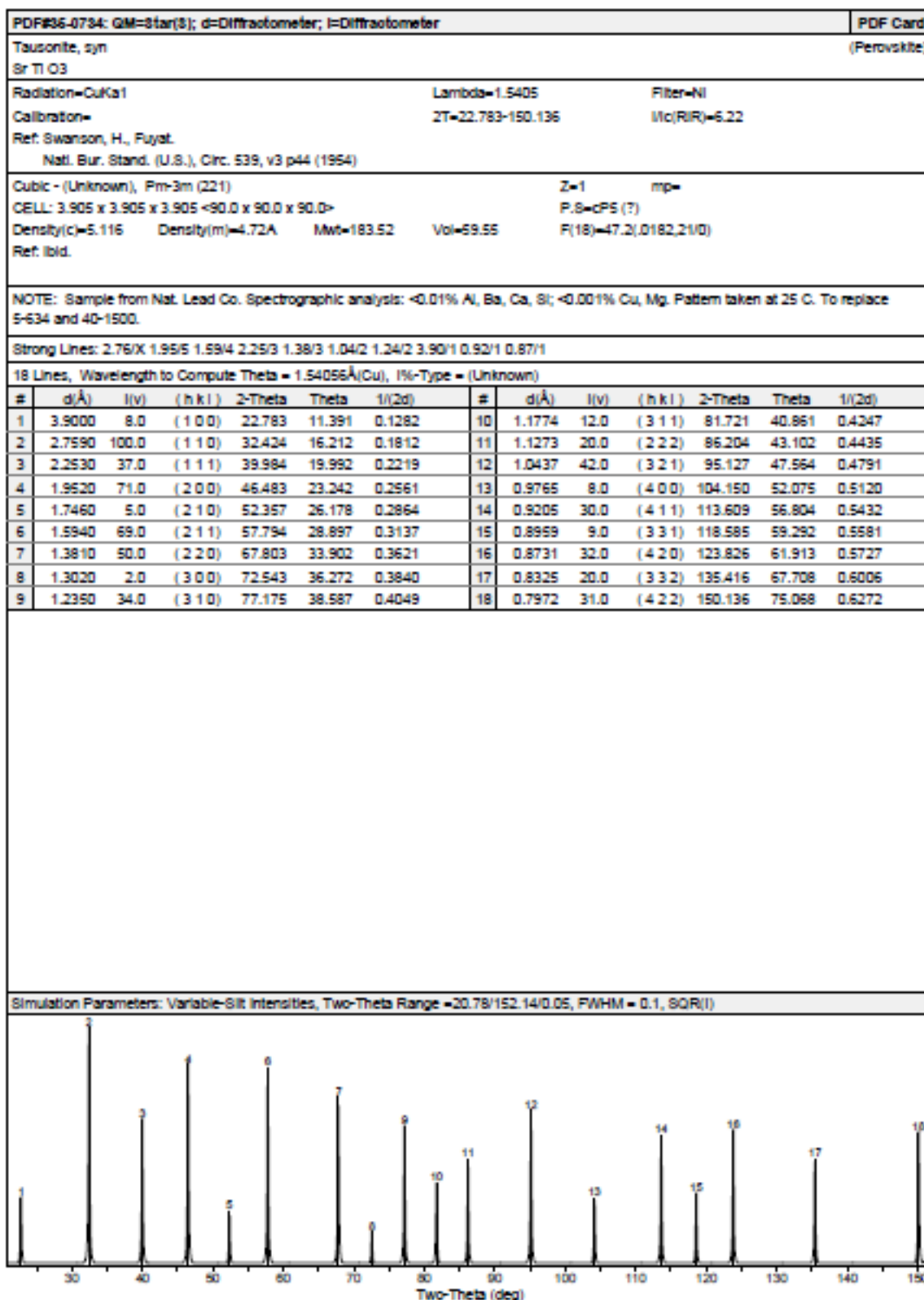


Anexo II - Ficheiros PDF#33-0664 (Fe₂O₃) e PDF#05-0418 (SrCO₃)

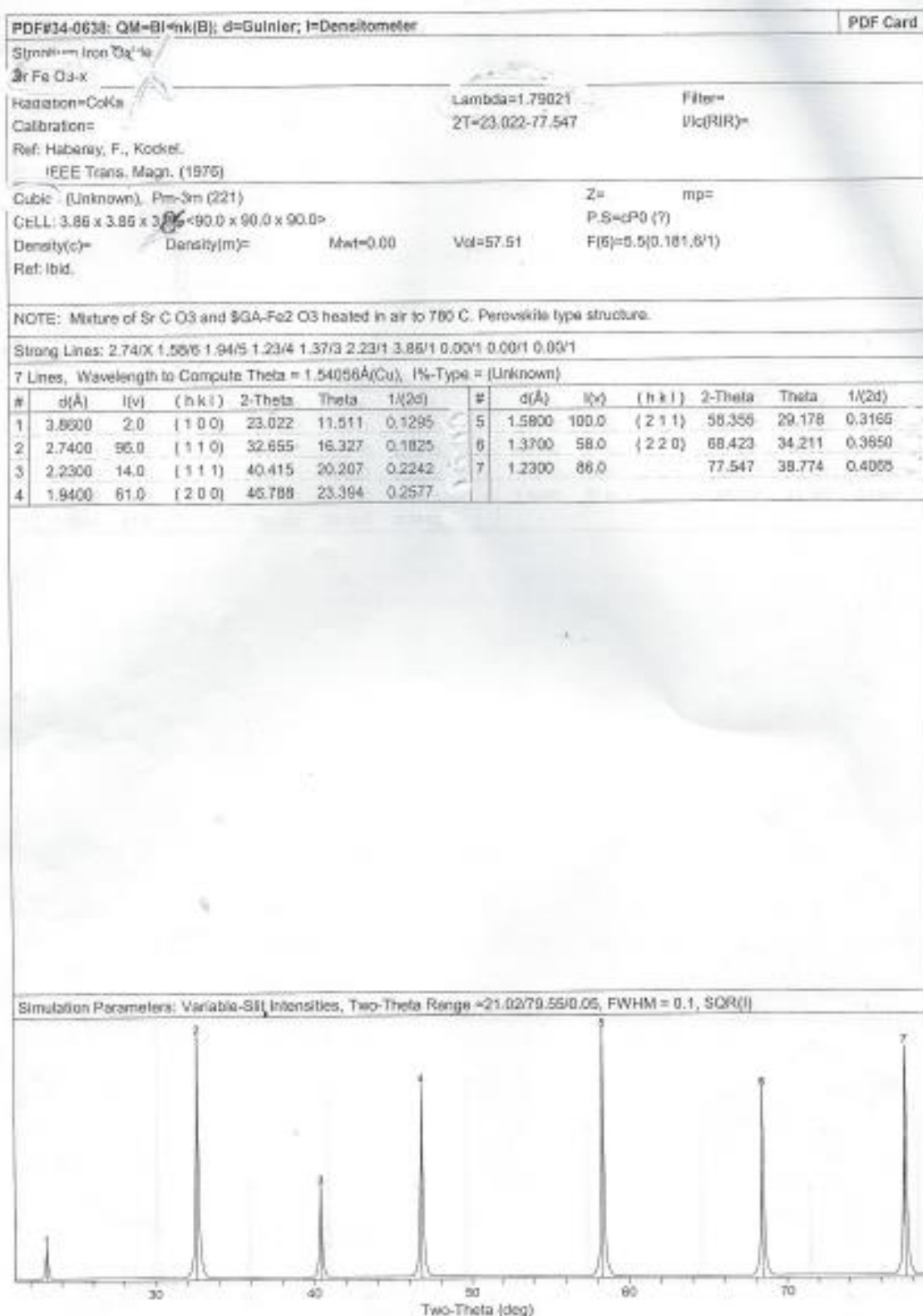




Anexo III - Ficheiros PDF#35-0734 (SrTiO₃) e PDF#34-0638 (SrFeO_{3-x})



Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO₃, SrTiO₃, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃ e TiO₂ na fotodegradação do corante A07 (Acid Orange 7)



Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Apêndices

Preparação, caracterização e aplicação de filmes de SrFeO_3 , SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ e TiO_2 na fotodegradação do corante AO7 (Acid Orange 7)

Apêndice I - Ficheiros de resultados de refinamento de parâmetros de unidade de célula referentes aos compostos da série SrTi_{1-x}Fe_xO₃ utilizando o Programa UnitCell

SrTiO₃

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995
 sample title: SrTiO₃
 refined in cubic system, using wavelength 1.540593 Å
 minimising the sum of squares of residuals in 2 theta
 Weighted assuming a value of sigma (2theta) = 0.005 deg
 Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	3.91691	0.00008	0.00019
cell vol	60.0938	0.0038	0.0086

residuals: standard, average, and maximum deviations:-
 sd (2T) = 0.1316 aad (2T) = 0.1153 maxdev (2T) = 0.2334
 sigmafit = 27.5983
 students t = 2.23

Reciprocal cell parameters:

params	a*
sigma	0.0000054

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	0	0	3.95709	3.91691	0.04018	22.450	22.683	-0.233 *
2	1	1	0	2.78612	2.76967	0.01645	32.100	32.296	-0.196
3	1	1	1	2.27127	2.26143	0.00984	39.650	39.830	-0.180
4	2	0	0	1.96335	1.95845	0.00490	46.200	46.322	-0.122
5	2	1	0	1.75404	1.75169	0.00235	52.100	52.175	-0.075
6	2	1	1	1.60021	1.59907	0.00114	57.550	57.595	-0.045
7	2	2	0	1.38559	1.38484	0.00076	67.550	67.592	-0.042
8	3	0	0	1.30347	1.30564	-0.00216	72.450	72.311	0.139
9	3	1	0	1.23807	1.23863	-0.00056	76.950	76.909	0.041
10	3	1	1	1.18006	1.18099	-0.00093	81.500	81.422	0.078
11	2	2	2	1.12947	1.13071	-0.00124	86.000	85.883	0.117

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
11	2	2	2	0.206	0.485	0.951	27.7315	0.5
limit :				0.182	0.603	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	dV
----	---	---	---	----	----

1	1	0	0	-462	-462
2	1	1	0	-565	-566
3	1	1	1	-657	-657
4	2	0	0	-535	-535
5	2	1	0	-381	-381
6	2	1	1	-260	-260
7	2	2	0	-307	-307
8	3	0	0	1137	1137
9	3	1	0	376	376
10	3	1	1	793	793
11	2	2	2	1345	1345

SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃

refined in cubic system, using wavelength 1.540593 Å

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma (2theta) = 0.005 deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	3.8950	0.00009	0.00020
cell vol	58.8324	0.0040	0.0090

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.0818 aad (2T) = 0.0754 maxdev (2T) = 0.1314

sigmafit = 17.2494

students t = 2.26

Reciprocal cell parameters:

	a*
params	0.2571152
sigma	0.0000058

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	0	0	3.90558	3.88931	0.01628	22.750	22.846	-0.096
2	1	1	0	2.76101	2.75016	0.01085	32.400	32.531	-0.131
3	1	1	1	2.24950	2.24549	0.00401	40.050	40.125	-0.075
4	2	0	0	1.94743	1.94465	0.00277	46.600	46.670	-0.070
5	2	1	0	1.74161	1.73935	0.00226	52.500	52.574	-0.074
6	2	1	1	1.58886	1.58780	0.00106	58.000	58.042	-0.042
7	2	2	0	1.37574	1.37508	0.00066	68.100	68.137	-0.037
8	3	1	0	1.22932	1.22991	-0.00059	77.600	77.556	0.044
9	3	1	1	1.17119	1.17267	-0.00148	82.250	82.124	0.126
10	2	2	2	1.12214	1.12275	-0.00061	86.700	86.642	0.058

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
9	3	1	1	0.202	0.929	1.844	15.3253	-11.2
10	2	2	2	0.237	0.422	0.757	17.6739	2.5

limit : 0.200 0.632 2.000

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	dV
1	1	0	0	-204	-204
2	1	1	0	-406	-406
3	1	1	1	-292	-292
4	2	0	0	-331	-331
5	2	1	0	-402	-402
6	2	1	1	-265	-265
7	2	2	0	-295	-295
8	3	1	0	441	441
9	3	1	1	1425	1425
10	2	2	2	747	747

SrFeO₃

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: SrFeO3

refined in cubic system, using wavelength 1.540593 Å

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma(2theta) = 0.005 deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	3.86541	0.00015	0.00039
cell vol	57.7546	0.0068	0.0175

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.0533 aad (2T) = 0.0475 maxdev (2T) = 0.0832

sigmafit = 11.6863

students t = 2.57

Reciprocal cell parameters:

params	a*
0.2587048	
sigma	0.0000102

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	1	0	0	3.87200	3.86541	0.00659	22.950	22.990	-0.040
2	1	1	0	2.73636	2.73326	0.00310	32.700	32.738	-0.038
3	1	1	1	2.23346	2.23170	0.00177	40.350	40.383	-0.033
4	2	0	0	1.93567	1.93270	0.00296	46.900	46.976	-0.076
5	2	1	1	1.57770	1.57805	-0.00035	58.450	58.436	0.014
6	2	2	0	1.36518	1.36663	-0.00145	68.700	68.617	0.083

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstud	sigma[i]	d(sig)%
6	2	2	0	0.379	2.137	2.739	7.7053	-34.1
limit :				0.333	0.816	2.000		

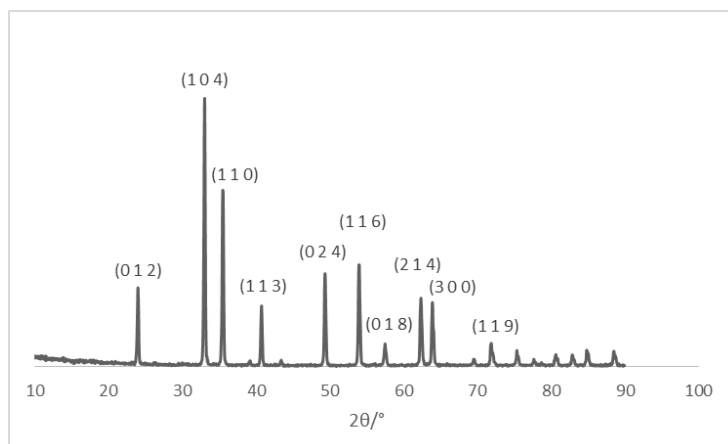
(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

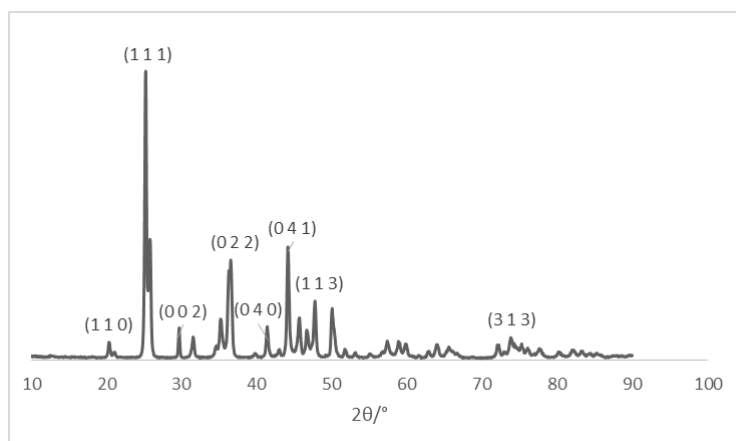
no	h	k	l	da	dV
1	1	0	0	-151	-151
2	1	1	0	-218	-218
3	1	1	1	-249	-249
4	2	0	0	-707	-707
5	2	1	1	191	191
6	2	2	0	1648	1646

Apêndice II - Difratogramas dos raios-x dos pós Fe_2O_3 e SrCO_3

Fe_2O_3

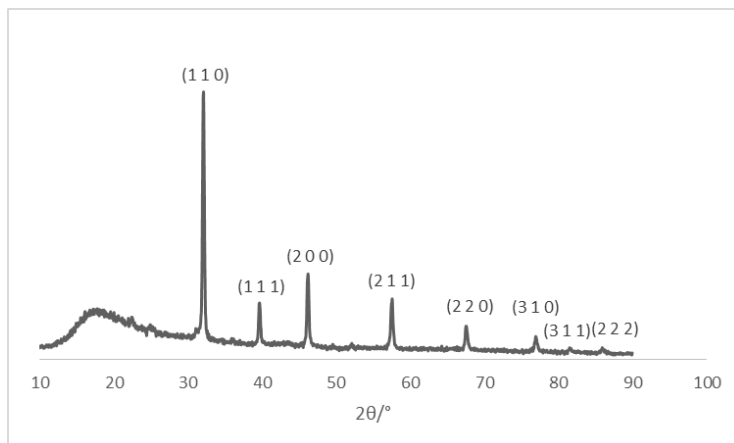


SrCO_3

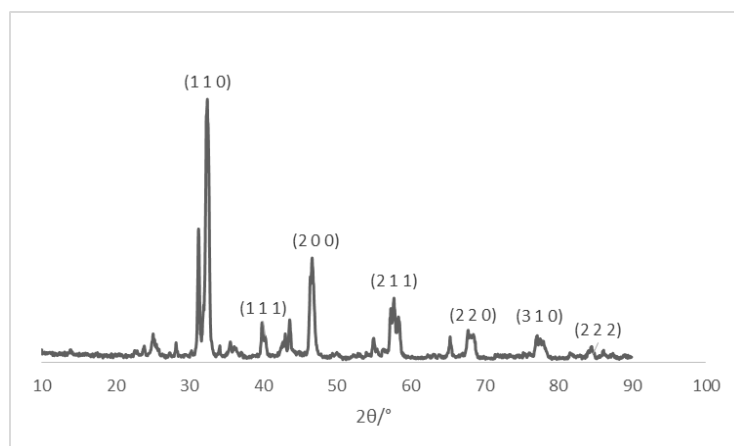


Apêndice III - Difratogramas dos raios-x dos pós da série $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ à $T=900^\circ\text{C}$

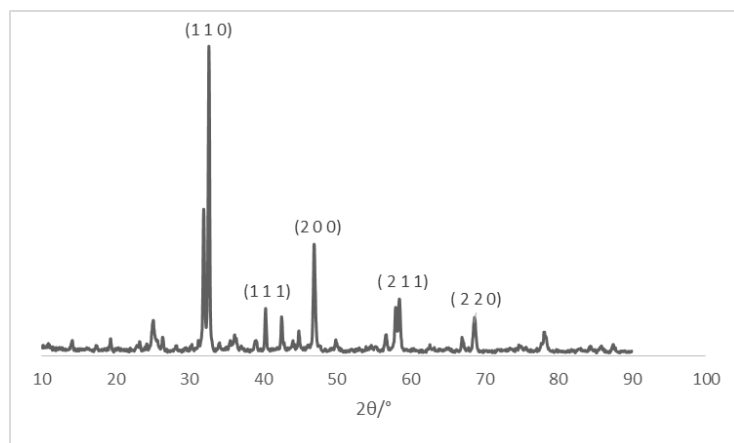
SrTiO_3



$\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$

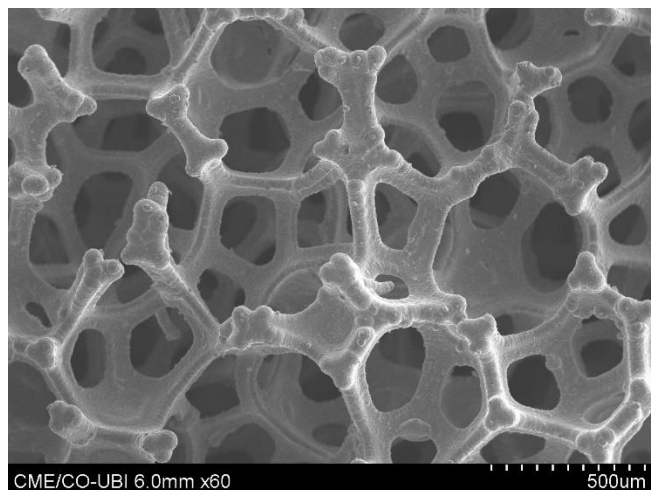


SrFeO_3

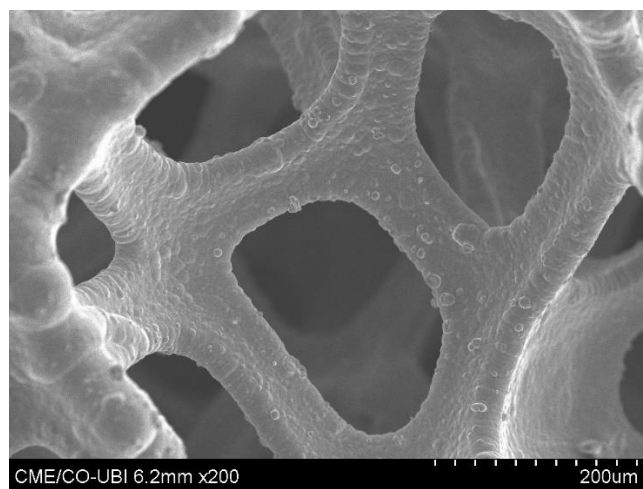


Apêndice IV - Micrografia realizada por Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) da Placa de Espuma de Níquel

As micrografias obtidas da superfície da placa de espuma de níquel são apresentadas em duas escalas diferentes (com aumentos de (a) 60 e (b) 200 vezes).



(a) 60X de ampliação



(b) 200X de ampliação