

Síntese, caracterização e aplicações fotoelectrocatalíticas de óxidos metálicos mistos do tipo perovesquite

Maria João Ribeiro de Moraes Nunes

Tese para obtenção do Grau de Doutor em
Química
(3^o ciclo de estudos)

Orientadora: Prof.^a Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco
Coorientadora: Prof.^a Doutora Ana Maria Carreira Lopes

Júri:
Prof. Doutor Paulo Jorge da Silva Almeida
Prof. Doutor Paulo Torrão Fiadeiro
Prof.^a Doutora Ana Maria Carreira Lopes
Prof.^a Doutora Maria Estrela Borges de Melo Jorge
Prof.^a Doutora Maria José Alvelos Pacheco
Prof. Doutor Jaime Carbajo Olleros
Doutora Maria Francisca da Costa Moreira

Maio de 2023

Declaração de Integridade

Eu, Maria João Ribeiro de Moraes Nunes, que abaixo assino, estudante com número de inscrição d1862 do 3º ciclo de estudos em Química da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridade da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, e que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagem e outras formas de trabalho intelectual, e assim assumo na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 28/06/2023

Assinado por: **MARIA JOÃO RIBEIRO DE MORAIS
NUNES**
Num. de Identificação: 13513883
Data: 2023.06.30 11:24:38+01'00'



Aos meus Pais

Agradecimentos

Queria agradecer à Universidade da Beira Interior e à unidade de investigação de acolhimento, a FibEnTech/UBI – Materiais Fibrosos e Tecnologias Ambientais, pelas condições necessárias à realização deste trabalho experimental.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento da Bolsa de Doutoramento com a referência SFRH/BD/132436/2017 e da bolsa excecional para mitigação de impactos da COVID-19 com a referência COVID/BD/151965/2021.

Ao Santander Totta/ICIUBI pelo financiamento da Bolsa de Incentivo a Doutoramento em Química no âmbito do Protocolo UBI/Santander Totta com a referência BID/ICI-FC-BST-UBI2015-Química.

À minha orientadora, Prof^a Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco, por toda a orientação, disponibilidade, motivação e conhecimento transmitido durante todos estes anos. Por ter aceitado ser minha orientadora pela primeira vez em 2012/2013, pela segunda vez em 2014/2015 e por uma terceira vez, para a elaboração deste trabalho. Obrigada por todo o apoio, incentivo e palavras amigas transmitidas durante todo este percurso.

À minha coorientadora, Prof^a Doutora Ana Maria Carreira Lopes, por todas as palavras de sabedoria, ideias e conhecimento transmitido durante todos estes anos. Por me incentivar, de forma constante, a explorar, aprofundar, questionar e melhorar o trabalho. Por todo o apoio e disponibilidade.

À Prof^a Doutora Maria José Pacheco por toda a ajuda e conhecimentos transmitidos para o desenvolvimento deste trabalho, nomeadamente na aplicação de algumas das técnicas de monitorização. Por toda a amizade, amabilidade, apoio e conselhos transmitidos durante todos estes anos.

Ao Prof Doutor Paulo Fiadeiro por toda a ajuda na execução das análises de espectroscopia de refletância difusa. Pelos conhecimentos transmitidos relativamente a esta técnica e à interpretação dos dados da cor. Por toda a disponibilidade e ajuda prestada.

À Prof^a Doutora Ana Sousa e Prof Doutor Ramiro Pastorinho por todos os conhecimentos transmitidos relativamente à execução de testes de toxicidade com o organismo *Daphnia magna* e pela oportunidade de participar na implementação do STEELab (*Surrogacy Toxicology Environment and Health Lab*).

Ao Prof Doutor Jaime Carbajo e ao Doutor Jefferson Silveira, da Universidade Autónoma de Madrid, por facilitarem a execução das análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e ajudarem na interpretação dos resultados obtidos.

À Doutora Ana Paula Gomes, João Nuno e Sr. Óscar do Centro de Ótica.

A todos os colegas que passaram pelo laboratório de Eletroquímica Ambiental.

Aos meus amigos.

Ao João Pedro, por todo o apoio, carinho e palavras sábias. Por me abrir os horizontes, desafiar-me a querer mais e reensinar-me a sonhar.

Por fim, à minha família. Ao meu tio, não só pela ajuda na elaboração de alguns esquemas, mas também por todo o apoio. À minha madrinha, por ser a minha linha de apoio e rochedo emocional e por ter incentivado a minha curiosidade desde quando era pequena e a seguia por todo o lado a fazer perguntas. Aos meus primos, tio Carlos e avô. À minha irmã, por tudo que fez por mim desde que me lembro e pelo apoio durante este percurso. E aos meus pais, por tudo que fizeram por mim, por nunca terem desistido de mim, mesmo quando eu o queria fazer, por me incentivarem a continuar e querer mais, por me guiarem e apoiarem ao longo de todo o meu caminho.

A todos, muito obrigada.



Resumo

O presente trabalho teve como objetivos a síntese e caracterização de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, das famílias $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$, e o estudo da sua aplicação na degradação foto-, eletro- e fotoeletrocatalítica, e por reação tipo-Fenton heterogêneo, de três poluentes orgânicos.

Os óxidos foram sintetizados pelo método cerâmico, através da substituição parcial de um, ou dois, elementos na estrutura de perovskites “mãe”, nomeadamente, SrTiO_3 , SrFeO_3 , LaTiO_3 , LaFeO_3 , BiTiO_3 e BiFeO_3 . Para as quatro séries $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ todos os compostos sintetizados apresentaram uma fase única, pertencente à simetria cúbica da perovskite “mãe” correspondente (SrTiO_3 ou SrFeO_3), indicando uma boa solubilidade dos cátions parcialmente substituídos na estrutura cristalina. Com as séries $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ e $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ observou-se uma mudança de fase predominante com o aumento de x ou y, correspondendo à fase de um extremo da série (x ou y = 0) a outro (x ou y = 1). Relativamente à série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, a síntese não foi considerada completa para três óxidos, x = 0,05, 0,1 e 0,3, devido à identificação nas amostras finais de picos correspondentes às fases dos reagentes usados. Nas séries $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, identificou-se a presença de fases secundárias para todas as amostras parcialmente substituídas, indicando que tinham sido excedidos os limites de solubilidade.

Numa primeira fase, testaram-se dois métodos de imobilização dos pós dos óxidos de perovskite, antes do estudo da sua aplicação na degradação fotoeletrocatalítica do corante Acid Orange 7: como filmes de $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ depositados sobre um substrato de espuma de níquel e como elétrodos de pastilha de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Os filmes $\text{Ni}/\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, preparados com os óxidos parcialmente substituídos, apresentaram uma atividade fotocatalítica muito superior à obtida com o filme da perovskite não substituída, Ni/SrTiO_3 , com reduções de $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ de 4,4% e 82,6% para os respetivos filmes de Ni/SrTiO_3 e $\text{Ni}/\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$, após 7 horas de irradiação visível. Esta atividade fotocatalítica foi relacionada com a presença da fase secundária $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, em todos os óxidos parcialmente substituídos. Os elétrodos de pastilha, preparados com a série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, foram aplicados na degradação eletrocatalítica ($j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$) do mesmo corante (25 mg L^{-1}), atingindo decaimentos de $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ entre 55,4% e 71,0%, após 8 horas. A aplicação fotoeletrocatalítica do elétrodo SrFeO_3 resultou num aumento da percentagem de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ de 6% quando comparado com o processo eletrocatalítico, indicando um efeito sinérgico entre o processo foto e eletrocatalítico. No entanto, estes dois métodos de imobilização apresentaram algumas limitações experimentais, tais como a perda de massa de pós depositados nos filmes de $\text{Ni}/\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, durante a sua aplicação, ou a pequena área superficial dos elétrodos de pastilha.

Todos os óxidos sintetizados foram testados como fotocatalisadores em suspensão (0,2 e 0,5 g L^{-1}), na degradação do corante Acid Orange 7, sob luz visível. Dentro das famílias $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$, as séries $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ apresentaram atividade fotocatalítica, demonstrando que a substituição parcial, dos elementos em questão, na estrutura da perovskite

“mãe” SrTiO_3 , melhorou significativamente a atividade fotocatalítica dos materiais. Das três séries, a $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ apresentou os melhores resultados, com uma degradação completa do corante (10 mg L^{-1}), para alguns dos óxidos, após 1 hora de irradiação. Sob condições experimentais diferentes, o óxido $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ exibiu a melhor atividade fotocatalítica de todos os óxidos da série, atingindo degradação completa do corante ($C_0 = 10$ e 25 mg L^{-1}). Através da análise dos resultados, obtidos durante a monitorização dos diferentes produtos de degradação, foi proposto um mecanismo de degradação para o corante Acid Orange 7. Suspensões do mesmo óxido foram aplicadas na degradação de oxitetraciclina, imidaclopride e misturas dos dois compostos em água destilada e numa matriz real. Em todas as condições experimentais estudadas, a velocidade de degradação da oxitetraciclina apresentou-se superior à do imidaclopride, o que foi relacionado com a estrutura das moléculas dos dois poluentes, e as suas afinidades com alguns constituintes da matriz ou superfície do fotocatalisador. O óxido de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foi aplicado em vários ciclos consecutivos de utilização, para as degradações fotocatalíticas de todos os poluentes mencionados, e em todas as instâncias não se verificou alteração na sua atividade fotocatalítica, nem perda de estabilidade estrutural, morfológica e ótica.

Óxidos do tipo perovskite contendo ferro, pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,5, 0,7, 0,9$ e 1), foram aplicados na degradação de soluções de oxitetraciclina através de reações do tipo-Fenton heterogéneo, atingindo degradações superiores a 70%, após 3 horas. Os melhores resultados foram obtidos com a perovskite que continha maior teor em ferro, SrFeO_3 , com uma degradação do antibiótico de 99,7%, após 3 horas. A reutilização da perovskite por três ciclos consecutivos não resultou numa perda de atividade nem estabilidade estrutural ou morfológica.

Palavras-chave

Perovskite; $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$; fotocatalise heterogénea; eletrocatalise; fotoeletrocatalise; reação tipo-Fenton heterogénea; Acid Orange 7; Oxitetraciclina; Imidaclopride

Abstract

The main objective of this work was to synthesize and characterize perovskite-like metal oxides, belonging to the $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ families, and study their applications in the degradation of three organic pollutants by photo-, electro- and photoelectrocatalysis and by heterogeneous Fenton-like reaction.

The oxide samples were synthesized by solid-state method, through partial substitution of one, or two, elements in the structure of each “mother” perovskite, such as, SrTiO_3 , SrFeO_3 , LaTiO_3 , LaFeO_3 , BiTiO_3 and BiFeO_3 . For the series of general formula $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, all synthesized samples exhibited one phase, belonging to the cubic perovskite symmetry of the corresponding “mother” oxide (SrTiO_3 or SrFeO_3), indicating that all the partially substituted cations were soluble in the perovskite structure. With the $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ and $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ series a change of the predominant phase was observed, with the increase of x or y , corresponding to the phases exhibited at x or $y = 0$ and x or $y = 1$. Regarding the series of general formula $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, the synthesis of three oxides, $x = 0,05$, $0,1$ e $0,3$, was considered incomplete, due to the detection and identification of diffraction peaks, in the final sample, belonging to the reagents. In both $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ series, secondary phases were identified, for all partially substituted samples, indicating that the solubility limits, of the corresponding cations, were exceeded.

In an initial approach, two powder immobilization methods were tested, before studying the perovskite oxides application on the photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye: as $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ deposited films over a nickel foam substrate and as $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ pellet electrodes. The $\text{Ni}/\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ films prepared with the partially substituted oxides exhibited higher photocatalytic activity than the film prepared with the non-substituted sample, Ni/SrTiO_3 , with $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ reductions of 4,4% and 82,6% for the Ni/SrTiO_3 and $\text{Ni}/\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ films, respectively, after 7 hours under visible light. This photocatalytic activity was associated with the presence of the secondary phase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ in all partially substituted oxides. The pellet electrodes, prepared with the $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ perovskites, were tested on the electrocatalytic degradation ($j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$) of the same dye (25 mg L^{-1}), achieving $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ decays between 55,4% and 71,0%, after 8 hours. The photoelectrocatalytic application of the SrFeO_3 pellet electrode increased the $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ decay by 6%, when compared with the electrocatalytic process, indicating a synergistic effect between the photo and electrocatalytic process. However, both immobilization methods presented some experimental limitations, such as the loss of mass deposited in the $\text{Ni}/\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ films during their application, or the small surface area of the pellet electrodes.

Suspensions ($0,2$ e $0,5 \text{ g L}^{-1}$) of all synthesized oxides were tested as photocatalysts on the degradation of Acid Orange 7 dye, under visible light. Amongst all tested perovskites, belonging to the $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$ families, the $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ series exhibited photocatalytic activity, indicating that the partial substitution, of said elements, in the “mother” oxide SrTiO_3 , improved the photocatalytic activity significantly. Among the three series, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

showed the best results, achieving complete degradation of the dye (10 mg L^{-1}), for some of the oxides, after 1 hour of irradiation. Under different experimental conditions, the $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ oxide exhibited the best photocatalytic activity, from all other oxides belonging to the $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ series, achieving complete dye removal ($C_0 = 10 \text{ e } 25 \text{ mg L}^{-1}$). Through the monitorization of the different degradation products, a degradation mechanism for the dye was proposed. Suspensions of the $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ oxide were applied on the degradation of oxytetracycline, imidacloprid and mixtures of both compounds in distilled water and in a real matrix. For all experimental conditions tested, the degradation rate of oxytetracycline was always higher than the observed for imidacloprid. This behavior was associated with both molecules' structure, and their affinity with some constituents of the real matrix or the photocatalysts' surface. The $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ oxide was applied during several consecutive cycles of photocatalytic degradation, of all mentioned pollutants, and in all experiments no change to the oxide's photocatalytic activity was observed. Also, no loss in structural, morphological, and optic stability was observed.

Some perovskite-like oxides containing iron, belonging to the $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,5, 0,7, 0,9 \text{ e } 1$) series, were applied as catalysts in the heterogeneous Fenton-like degradation of oxytetracycline solutions, achieving degradations above 70%, after 3 hours. The best results were obtained with the perovskite with higher iron content, SrFeO_3 , with a degradation of 99,7%, after 3 hours. The reuse of the perovskite oxide, during three consecutive cycles, resulted in no loss in catalytic activity nor structural and morphologically stability.

Keywords

Perovskite; $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$; heterogenous photocatalysis; electrocatalysis; photoelectrocatalysis; heterogeneous Fenton-like reaction; Acid Orange 7; Oxytetracycline; Imidacloprid

Índice

Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxv
Lista de Acrónimos, Siglas e Abreviaturas	xxvii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Óxidos metálicos mistos do tipo perovskite	5
2.1.1 Estrutura cristalina	5
2.1.2 Métodos de síntese	8
2.2 Aplicações fotoeletrocatalíticas de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite	9
2.2.1 Fotocatálise heterogênea	9
2.2.2 Eletrocatalise	17
2.2.3 Fotoeletrocatalise	19
2.2.4 Reação tipo-Fenton heterogêneo	21
2.3 Poluentes orgânicos	23
2.3.1 Acid Orange 7	23
2.3.2 Oxitetraciclina	25
2.3.3 Imidaclopride	26
3 Síntese e caracterização de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite	29
3.1 Materiais e Métodos	29
3.1.1 Síntese dos óxidos metálicos do tipo perovskite	29
3.1.1.1 Perovskites “mãe”	30
3.1.1.2 Família (Sr,La)(Ti,Fe)O ₃	31
3.1.1.3 Família (Sr,Bi)(Ti,Fe)O ₃	32
3.1.1.4 Família (La,Bi)(Ti,Fe)O ₃	34
3.1.2 Métodos utilizados na caracterização de óxidos metálicos do tipo perovskite	35
3.1.2.1 Difração de raios X	35
3.1.2.2 Microscopia eletrônica de varrimento	36
3.1.2.3 Espectroscopia de dispersão de raios X	36
3.1.2.4 Espectroscopia de refletância difusa	37
3.2 Resultados e Discussão	39
3.2.1 Perovskites “mãe”	40
3.2.1.1 SrTiO ₃	40
3.2.1.2 SrFeO ₃	42
3.2.1.3 LaTiO ₃ – La ₂ Ti ₂ O ₇	44
3.2.1.4 LaFeO ₃	46

3.2.1.5 $\text{BiTiO}_3 - \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	48
3.2.1.6 BiFeO_3	50
3.2.2 Família $(\text{Sr}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$	52
3.2.2.1 Série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	53
3.2.2.2 Série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	58
3.2.3 Família $(\text{Sr}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$	63
3.2.3.1 Série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$	63
3.2.3.2 Série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$	70
3.2.3.3 Série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	74
3.2.3.4 Série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	80
3.2.4 Família $(\text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$	85
3.2.4.1 Série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$	85
3.2.4.2 Série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	92
3.3 Conclusões	98
4 Aplicações fotoeletrocatalíticas de filmes e eletrodos de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite	101
4.1 Aplicações de filmes de $\text{Ni}/\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ na degradação fotocatalítica do corante AO7 sob luz visível	101
4.1.1 Materiais e Métodos	102
4.1.1.1 Preparação e caracterização dos filmes fotocatalíticos	102
4.1.1.2 Ensaios de fotólise e fotocatalise do corante AO7	103
4.1.2 Resultados e Discussão	105
4.1.2.1 Preparação e caracterização do óxido BTO	105
4.1.2.2 Caracterização dos filmes fotocatalíticos	106
4.1.2.3 Ensaios de fotólise e fotocatalise do corante AO7	109
4.1.3 Conclusões	116
4.2 Aplicações de eletrodos de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ na degradação fototeletrocatalítica do corante AO7 sob luz visível	118
4.2.1 Materiais e Métodos	118
4.2.1.1 Preparação e caracterização dos eletrodos de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	118
4.2.1.2 Ensaios de fotoeletrocatalise	119
4.2.2 Resultados e Discussão	122
4.2.2.1 Caracterização eletroquímica	122
4.2.2.2 Ensaios de degradação eletrocatalítica do AO7 com eletrodos de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	123
4.2.2.3 Ensaios de degradação foto- e fotoeletrocatalítica do AO7 com o eletrodo de SrFeO_3	128
4.2.3 Conclusões	134
5 Aplicações fotocatalíticas de suspensões de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, sob luz visível	135

5.1 Determinação da atividade fotocatalítica dos óxidos das famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O ₃ na degradação do corante AO7	135
5.1.1 Materiais e Métodos	135
5.1.2 Resultados e Discussão	137
5.1.2.1 Perovskites “mãe”	137
5.1.2.2 Família (Sr,La)(Ti,Fe)O ₃	139
5.1.2.3 Família (Sr,Bi)(Ti,Fe)O ₃	140
5.1.2.4 Família (La,Bi)(Ti,Fe)O ₃	144
5.1.3 Conclusões	145
5.2 Estudo da atividade fotocatalítica da série Sr _{1-x} Bi _x TiO ₃ na degradação do corante AO7 sob luz visível	147
5.2.1 Materiais e Métodos	147
5.2.1.1 Condições experimentais	147
5.2.1.2 Monitorização	148
5.2.2 Resultados e Discussão	149
5.2.3 Conclusões	160
5.3 Aplicação do óxido Sr _{0,95} Bi _{0,05} TiO ₃ na degradação fotocatalítica de dois poluentes orgânicos sob luz visível	162
5.3.1 Materiais e Métodos	162
5.3.1.1 Recolha e caracterização da matriz real	162
5.3.1.2 Condições experimentais	163
5.3.1.3 Monitorização	164
5.3.2 Resultados e Discussão	165
5.3.3 Conclusões	173
6 Aplicação da série de óxidos SrTi _{1-y} Fe _y O ₃ na degradação da oxitetraciclina pelo processo de Fenton heterogéneo	175
6.1 Materiais e Métodos	175
6.1.1 Caracterização dos óxidos por espectroscopia de fotoeletrões excitados por raios X	175
6.1.2 Ensaio de degradação da oxitetraciclina pelo processo de Fenton heterogéneo	176
6.1.2.1 Condições experimentais	176
6.1.2.2 Monitorização	176
6.2 Resultados e Discussão	176
6.2.1 Resultados XPS	176
6.2.2 Ensaio Fenton heterogéneo	179
6.3 Conclusões	184
7 Conclusões	187
Bibliografia	191
Apêndice I	205
Apêndice II	219

Apêndice III	229
Apêndice IV	231
Apêndice V	232
Apêndice VI	239
Apêndice VII	240
Apêndice VIII	246
Apêndice IX	247
Anexos	248

Lista de Figuras

- Figura 2.1 – Representação da estrutura cúbica ideal da perovskite ABO_3
- Figura 2.2 - Representação do mecanismo geral da reação de fotocatalise heterogênea: aplicação no processo de degradação de poluentes orgânicos
- Figura 2.3 - Esquema geral do processo de conversão/combustão eletroquímica de poluentes orgânicos através de ânodos de óxidos metálicos, e reação de evolução de oxigênio (adaptado de Comninellis 1994)
- Figura 2.4 - Esquema da preparação dos elétrodos de $BaPb_{1-x}Sb_xO_3$ (adaptado de Pacheco et al. 2006)
- Figura 2.5 - Mecanismo do processo de degradação fotoeletrocatalítica de poluentes orgânicos, com ânodos de óxidos metálicos do tipo perovskite
- Figura 2.6 - Estrutura química do corante AO7
- Figura 2.7 - Estrutura química da OTC
- Figura 2.8 - Estrutura química do IMD
- Figura 3.1 - Esquema geral do procedimento de síntese dos óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, pelo método cerâmico
- Figura 3.2 - Espaço de cor CIELAB 1976
- Figura 3.3 - Difratoograma de raios X da amostra de $SrTiO_3$
- Figura 3.4 - Micrografias dos pós de $SrTiO_3$ com ampliações de (a) 10000× (b) 20000×
- Figura 3.5 - (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $SrTiO_3$
- Figura 3.6 - Difratoograma de raios X da amostra de $SrFeO_3$
- Figura 3.7 - Micrografias dos pós de $SrFeO_3$ com ampliações de (a) 1000× (b) 5000×
- Figura 3.8 - Difratoograma de raios X da amostra de $La_2Ti_2O_7$
- Figura 3.9 - Micrografias dos pós de $La_2Ti_2O_7$ com ampliações de (a) 10000× (b) 20000×
- Figura 3.10 - Difratoograma de raios X da amostra de $LaFeO_3$
- Figura 3.11 - Micrografias dos pós de $LaFeO_3$ com ampliações de (a) 10000× (b) 20000×
- Figura 3.12 - Difratoograma de raios X da amostra $Bi_4Ti_3O_{12}$
- Figura 3.13 - Micrografias dos pós de $Bi_4Ti_3O_{12}$ com ampliações de (a) 10000× (b) 20000×
- Figura 3.14 - Difratoograma de raios X da amostra $BiFeO_3$
- Figura 3.15 - Micrografias dos pós de $BiFeO_3$ com ampliações de (a) 2000× (b) 5000×
- Figura 3.16 - Difratoogramas de raios X das amostras pertencentes à série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$
- Figura 3.17 - Micrografias dos pós das amostras da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, com ampliações de 10000× na coluna da esquerda e 20000× na coluna da direita
- Figura 3.18 - Representação da variação da cor das amostras da série $Sr_{1-x}La_xTiO_3$, em função de x, no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)
- Figura 3.19 - Difratoogramas de raios X das amostras pertencentes à série $Sr_{1-x}La_xFeO_3$
- Figura 3.20 - Micrografias dos pós das amostras da série $Sr_{1-x}La_xFeO_3$, com ampliações de 1000× na coluna da esquerda e 5000× na coluna da direita
- Figura 3.21 - Representação da variação da cor das amostras da série $Sr_{1-x}La_xFeO_3$, em função de x, no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)
- Figura 3.22 - Difratoogramas de raios X das amostras pertencentes à série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$
- Figura 3.23 - Micrografias dos pós das amostras da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, com ampliações de 10000× na coluna da esquerda e 20000× na coluna da direita
- Figura 3.24 - Representação da variação da cor das amostras da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, em função de x, no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)
- Figura 3.25 - Difratoogramas de raios X das amostras pertencentes à série $Sr_{1-x}Bi_xFeO_3$
- Figura 3.26 - Micrografias dos pós das amostras da série $Sr_{1-x}Bi_xFeO_3$ com ampliações de 1000× na coluna da esquerda e 5000× na coluna da direita
- Figura 3.27 - Representação da variação da cor das amostras da série $Sr_{1-x}Bi_xFeO_3$, em função de x, no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)
- Figura 3.28 - Difratoogramas de raios X das amostras pertencentes à série $SrTi_{1-y}Fe_yO_3$
- Figura 3.29 - Micrografias dos pós das amostras da série $SrTi_{1-y}Fe_yO_3$
- Figura 3.30 - Representação da variação da cor das amostras da série $SrTi_{1-y}Fe_yO_3$, em função de y, no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)
- Figura 3.31 - Difratoogramas de raios X das amostras pertencentes à série $Sr_{1-x}Bi_xTi_{1-y}Fe_yO_3$
- Figura 3.32 - Micrografias dos pós das amostras da série $Sr_{1-x}Bi_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ com ampliações de 10000× na coluna da esquerda e 20000× na coluna da direita

Figura 3.33 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, em função de x e de y, no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

Figura 3.34 - Difrátogramas de raios X das amostras pertencentes à série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Figura 3.35 - Micrografias dos pós das amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Figura 3.36 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, em função de x, no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

Figura 3.37 - Difrátogramas de raios X das amostras pertencentes à série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Figura 3.38 - Micrografias dos pós das amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ com ampliações de 10000× na coluna da esquerda e 20000× na coluna da direita

Figura 3.39 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, em função de x, no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

Figura 4.1 - Esquema geral do procedimento de preparação dos filmes dos óxidos do tipo perovskite pelo método “Slurry Paint”

Figura 4.2 - Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica do corante AO7, com os filmes dos óxidos imobilizados sobre espuma de níquel

Figura 4.3 - Difrátograma de raios X da amostra BTO

Figura 4.4 - Micrografias dos pós de BTO com ampliações de (a) 10000× e (b) 20000×

Figura 4.5 - Difrátogramas de raios X das amostras de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, BTO e das misturas $\text{SrTiO}_3 + \text{BTO}$ e $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3 + \text{BTO}$

Figura 4.6 - Micrografias do substrato de níquel (a) e dos filmes fotocatalíticos (b) a (h) com ampliações de 60×

Figura 4.7 - Variação da absorvância relativa, para o comprimentos de onda de 484 nm, durante os ensaios de fotólise e fotocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), sob luz visível

Figura 4.8 - Variação da (a) e (c) absorvância e (b) e (d) absorvância relativa, para comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, durante os ensaios de fotocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), com os filmes $\text{Ni/Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni/Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$. As estruturas químicas das duas formas tautoméricas do AO7 podem ser visualizadas em (a).

Figura 4.9 - Variação da (a) absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, durante os ensaios de fotocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$) e (b) decaimento da absorvância, ao fim das 7 h, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm

Figura 4.10 - Valores da massa dos filmes fotocatalisadores, com a representação da massa perdida ao longo dos ensaios realizados

Figura 4.11 - Quebra da ligação azo na molécula de AO7 e consequente formação de AS e 1A2N

Figura 4.12 - Variação da concentração do (a,c) AO7 e dos (b,d) metabolitos (AS e 1A2N), ao longo dos ensaios de fotocatalise do AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), com os filmes (a) e (b) $\text{Ni/Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ e (c) e (d) $\text{Ni/Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$, sob luz visível

Figura 4.13 - Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica do AO7, com filmes de $\text{Ni/Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni/Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$, sob luz visível

Figura 4.14 - (a) Esquema geral do procedimento de preparação dos elétrodos de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e (b) elétrodo de SrFeO_3

Figura 4.15 - Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação eletrocatalítica realizados com o elétrodo auxiliar (EA) de platina, o elétrodo de referência (ER) de Ag/AgCl , KCl(sat) e o elétrodo de trabalho (ET) do óxido tipo perovskite correspondente

Figura 4.16 - Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica realizados com o elétrodo de SrFeO_3

Figura 4.17 - Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação fotoeletrocatalítica realizados com o elétrodo auxiliar (EA) de platina, o elétrodo de referência (ER) de Ag/AgCl , KCl(sat) e o elétrodo de trabalho (ET) do óxido SrFeO_3

Figura 4.18 - Voltamogramas cíclicos (a) para os sistemas $\text{SrFeO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (5 g L^{-1}) e Na_2SO_4 (5 g L^{-1}) + AO7 (25 mg L^{-1}), a uma velocidade de varrimento de 10 mV s^{-1} e (b) para o elétrodo SrFeO_3 em Na_2SO_4 (5 g L^{-1}), a velocidades de varrimento de 2, 4, 6 e 8 mV s^{-1}

Figura 4.19 - Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o elétrodo de SrTiO_3

Figura 4.20 - Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o elétrodo de $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$

Figura 4.21 - Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o elétrodo de $\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$

Figura 4.22 - Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$

Figura 4.23 - Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de $\text{SrTi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$

Figura 4.24 - Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de $\text{SrTi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$

Figura 4.25 - Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 228, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial, durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de SrFeO_3

Figura 4.26 - Percentagem do decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ obtida na aplicação dos eletrodos da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ em ensaios de degradação eletrocatalítica do corante AO7, após 8 horas

Figura 4.27 - Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 228, 310 e 484 nm, (c) pH e (d) condutividade durante os ensaios de fotocatalise, sob luz visível, do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de SrFeO_3

Figura 4.28 - Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial, durante os ensaios de fotoeletrocatalise, sob luz visível e $j=1 \text{ mA cm}^{-2}$, do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de SrFeO_3

Figura 4.29 - Superfície do eletrodo de SrFeO_3 (a) e (b) antes e (c) e (d) depois de 90 horas de utilização

Figura 4.30 - Comparação da variação da (a) absorvância relativa e (b) percentagem de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$, após 8 h, para os ensaios de foto-, eletro- e fotoeletrocatalise do corante AO7, com o eletrodo de SrFeO_3

Figura 4.31 - Variação da concentração do AO7 e metabolitos de degradação, ao longo dos ensaios de (a) e (b) eletro- e (c) e (d) fotoeletrocatalise, sob luz visível, do AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de SrFeO_3

Figura 5.1 - Esquema da montagem circular (MC) experimental utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica do corante AO7, com os óxidos pertencentes às famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$

Figura 5.2 - Esquema geral do procedimento experimental executado para a avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos do tipo perovskite pertencentes às famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$

Figura 5.3 - Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites “mãe”

Figura 5.4 - Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

Figura 5.5 - Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

Figura 5.6 - Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

Figura 5.7 - Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Figura 5.8 - Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Figura 5.9 - Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Figura 5.10 - Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, para a série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Figura 5.11 - Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, para a série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Figura 5.12 - Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica do AO7, com as suspensões dos óxidos pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

Figura 5.13 - Percentagem do decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ obtida na aplicação de suspensões de óxidos da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), em ensaios de degradação fotocatalítica do AO7 ($C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$), após 1 hora

Figura 5.14 - Variação da absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, durante os ensaios de degradação fotocatalítica do AO7 (25 mg L⁻¹) realizados com diferentes concentrações de suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃

Figura 5.15 - (a) Variação da absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, e (b) valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador (1 h), para os ensaios de degradação de diferentes concentrações iniciais de AO7, com o Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹)

Figura 5.16 - Variação da absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, durante os ensaios de degradação fotocatalítica do AO7 (25 mg L⁻¹), com Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹), realizados a diferentes pH iniciais

Figura 5.17 - Variação da absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, durante os ensaios de reutilização do Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹) como fotocatalisador na degradação do AO7 (10 mg L⁻¹), sob luz visível

Figura 5.18 - Difratoograma de raios X de amostras de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (a) antes e (b) depois de aplicadas como fotocatalisadores

Figura 5.19 - Micrografias dos pós de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (a) antes e (b) depois de aplicados como fotocatalisadores, com ampliações de 20000×

Figura 5.20 - Determinação da *Eg* das amostras de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (a) antes e (b) depois de aplicadas como fotocatalisadores

Figura 5.21 - Variação da concentração do AO7 e produtos de degradação, ao longo dos ensaios de fotocatalise de soluções aquosas de (a) 10 mg L⁻¹ e (b) 25 mg L⁻¹ de AO7, com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹), sob luz visível

Figura 5.22 - Mecanismo de degradação do AO7

Figura 5.23 - Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica do AO7, com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹), sob luz visível

Figura 5.24 - Local de recolha da amostra de água para se aplicar como matriz real nos ensaios de fotocatalise de poluentes orgânicos

Figura 5.25 - Variação da concentração da OTC ao longo dos ensaios de fotólise e fotocatalise, em água e na Matriz Real, com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹), sob luz visível: [OTC]₀ = 25 mg L⁻¹

Figura 5.26 - Variação da concentração do IMD ao longo dos ensaios de fotólise e fotocatalise com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹), sob luz visível: [IMD]₀ = 5 mg L⁻¹

Figura 5.27 - Variação da concentração de OTC (25 mg L⁻¹) e do IMD (5 mg L⁻¹) ao longo dos ensaios de (a) fotólise e de (b) fotocatalise com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹), realizados com de misturas dos dois poluentes, em duas matrizes diferentes, sob luz visível

Figura 5.28 - Variação da concentração de (a) OTC e (b) IMD, ao longo dos ensaios de degradação fotocatalítica de soluções de cada poluente e de misturas dos dois, em duas matrizes diferentes, com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃, sob luz visível

Figura 5.29 - Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica da OTC, em diferentes matrizes e na presença de IMD (Mistura), com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃, sob luz visível

Figura 5.30 - Cinética de (a) pseudo-primeira ordem e (b) ordem zero, para a degradação fotocatalítica do IMD, em diferentes matrizes e na presença de OTC (Mistura), com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃, sob luz visível

Figura 5.31 - Reutilização do Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹) como fotocatalisador na degradação de misturas de (a) OTC (25 mg L⁻¹) e (b) IMD (5 mg L⁻¹) em água destilada, sob luz visível

Figura 5.32 - Variação da percentagem de degradação da OTC e do IMD após cada ciclo de utilização do Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃

Figura 5.33 - Difratoograma de raios X de amostras de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (a) antes e (b) depois de aplicadas como fotocatalisadores

Figura 5.34 - Micrografias dos pós de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (a) antes e (b) depois de aplicados como fotocatalisadores, com ampliações de 20000×

Figura 6.1 - Espectros de XPS da amostra SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃: (a) Fe 2p e (b) Ti 2p

Figura 6.2 - Espectros de XPS das amostras da série SrTi_{1-y}Fe_yO₃: (a), (c) e (e) Fe 2p e (b) e (d) Ti 2p

Figura 6.3 - Variação da concentração relativa da OTC (C_i = 50 mg L⁻¹), durante os ensaios tipo-Fenton heterogêneo com suspensões (0,5 g L⁻¹) das perovskites da série SrTi_{1-y}Fe_yO₃, com 10 mM de H₂O₂ e a pH_i 3

Figura 6.4 - Influência da variação da concentração de H₂O₂ na degradação da OTC (C_i = 50 mg L⁻¹), com suspensões de SrFeO₃ (0,5 g L⁻¹) e a pH_i 3

Figura 6.5 - Influência da variação do pH inicial, na degradação da OTC (C_i = 50 mg L⁻¹), com suspensões de SrFeO₃ (0,5 g L⁻¹) e 10 mM de H₂O₂

Figura 6.6 - Reutilização do SrFeO_3 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) como catalisador na degradação da OTC ($C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$) pela reação Fenton-heterogênea, com 10 mM de H_2O_2 e a pH_i 3

Figura 6.7 - Difratoograma de raios X de amostras de SrFeO_3 (a) antes e (b) depois de aplicadas como catalisadores em reações tipo-Fenton heterogêneo

Figura 6.8 - Micrografias dos pós de SrFeO_3 (a) antes e (b) depois de aplicados como catalisadores em reações tipo-Fenton heterogêneo

Figura 6.9 - Espectros de XPS da amostra SrFeO_3 : Fe 2p (a) antes e (b) depois de aplicados como catalisadores em reações tipo-Fenton heterogêneo

Figura 6.10 - Variação da concentração relativa da OTC ($C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$), durante os ensaios tipo-Fenton heterogêneo com suspensões de SrFeO_3 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), na presença e ausência de sequestradores de radicais, com 10 mM de H_2O_2 e a pH_i 3

Lista de Tabelas

- Tabela 2.1 – Exemplos de aplicações de algumas perovskites pertencentes às famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$
- Tabela 2.2 - Principais métodos de síntese dos óxidos do tipo perovskite, pertencentes às famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$
- Tabela 2.3 - Óxidos metálicos mistos do tipo perovskite aplicados como fotocatalisadores na degradação de diversos poluentes orgânicos
- Tabela 3.1 - Características dos reagentes utilizados nas sínteses das perovskites
- Tabela 3.2 - Temperatura dos tratamentos térmicos realizados na síntese das perovskites “mãe” e respectivas equações de síntese
- Tabela 3.3 - Equações de síntese da família $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$
- Tabela 3.4 - Temperaturas dos tratamentos térmicos realizados na síntese da família $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e respectivas equações de síntese
- Tabela 3.5 - Temperaturas dos tratamentos térmicos realizados na síntese da família $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e respectivas equações de síntese
- Tabela 3.6 - Valores dos raios iônicos dos elementos intervenientes na síntese das famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$
- Tabela 3.7 - Representação da cor da perovskite SrTiO_3 , e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h
- Tabela 3.8 - Valor da E_g e representação da cor da perovskite SrFeO_3 , e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h
- Tabela 3.9 - Valor da E_g e representação da cor da perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h
- Tabela 3.10 - Valor da E_g e representação da cor da perovskite LaFeO_3 , e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h
- Tabela 3.11 - Valor da E_g e representação da cor da perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h
- Tabela 3.12 - Valor da E_g e representação da cor da perovskite BiFeO_3 , e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h
- Tabela 3.13 - Valores do rA e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$
- Tabela 3.14 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ indexada numa simetria cúbica
- Tabela 3.15 - Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$
- Tabela 3.16 - Valores das E_g e representação cromática, com os respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” ($x = 0$) e da amostra anterior
- Tabela 3.17 - Valores do rA e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$
- Tabela 3.18 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ indexada numa simetria cúbica
- Tabela 3.19 - Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$
- Tabela 3.20 - Valores das E_g e representação cromática, com os respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” ($x = 0$) e da amostra anterior
- Tabela 3.21 - Valores do rA e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$
- Tabela 3.22 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ indexada numa simetria cúbica
- Tabela 3.23 - Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$
- Tabela 3.24 - Valores das E_g e representação cromática, com os respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” ($x = 0$) e da amostra anterior
- Tabela 3.25 - Valores do rA e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$
- Tabela 3.26 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ indexada numa simetria cúbica
- Tabela 3.27 - Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Tabela 3.28 - Valores das E_g e representação cromática, com os respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” ($x = 0$) e da amostra anterior

Tabela 3.29 - Valores do rB e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Tabela 3.30 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ indexada numa simetria cúbica

Tabela 3.31 - Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Tabela 3.32 - Valores das E_g e representação das cores, com respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite anterior

Tabela 3.33 - Valores do rA , rB e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Tabela 3.34 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ indexada numa simetria cúbica

Tabela 3.35 - Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Tabela 3.36 - Valores das E_g e representação cromática, com os respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” e da amostra anterior

Tabela 3.37 - Valores do rA e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Tabela 3.38 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, dos parâmetros de malha e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ indexada numa simetria ortorrômbica ($x \leq 0,3$) ou romboédrica ($x \geq 0,5$)

Tabela 3.39 - Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Tabela 3.40 - Valores das E_g e representação cromática, com os respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite anterior

Tabela 3.41 - Valores do rB e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Tabela 3.42 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, dos parâmetros de malha e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ indexada numa simetria monoclinica ($y \leq 0,4$) ou ortorrômbica ($y \geq 0,6$)

Tabela 3.43 - Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Tabela 3.44 - Valores das E_g e representação cromática, com os respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite anterior

Tabela 4.1 - Valor da E_g , representação da cor da perovskite BTO, e respectivos valores das coordenadas cromáticas (L^* , a^* e b^*), cromaticidade (C^*) e tonalidade (h)

Tabela 4.2 - Resultados dos testes de toxicidade aguda realizados com *D. magna*

Tabela 4.3 - Valores das $EC_{50, 48h}$ (*D. magna*) e concentrações determinadas por RP-HPLC, após 8 horas de ensaio eletro- e fotoeletrocatalítico, com o eletrodo de SrFeO_3 , para os produtos de degradação monitorizados

Tabela 5.1 - Tempos de retenção e comprimentos de onda de detecção do corante AO7 e metabolitos de degradação detetados por RP-HPLC

Tabela 5.2 - Percentagens de remoção do COT obtidas após a degradação fotocatalítica do AO7 com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), sob luz visível

Tabela 5.3 - Resultados dos testes de toxicidade aguda realizados com *D. magna*

Tabela 5.4 - Caracterização física e química da amostra de água do rio

Tabela 5.5 - Cinética de (a) pseudo-primeira ordem e (b) ordem zero, para a degradação fotocatalítica do IMD, em diferentes matrizes e na presença de OTC (Mistura), com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, sob luz visível

Tabela 5.6 - Percentagens de remoção do CQO e COT obtidas após os ensaios de fotocatalise com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), realizados com misturas de OTC e IMD, em solução aquosa e em matriz real, sob luz visível

Tabela 6.1 - Valores de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, para as amostras da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, obtidas por XPS

Lista de Acrónimos, Siglas e Abreviaturas

1A2N	1-amino-2-naftol
AO7	<i>Acid Orange 7</i>
AS	ácido sulfanílico
BTO	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
CIE	<i>International Commission on Illumination</i>
CQO	Carência química de oxigénio
COT	Carbono Orgânico Total
<i>d</i>	diâmetro médio dos cristalitos
DRX	Difração de raios X
EA	elétrodo auxiliar
EDX	Espectroscopia de dispersão de raios X
E_g	energia da banda de gap
ER	elétrodo de referência
ERD	Espectroscopia de reflectância difusa
ET	elétrodo de trabalho
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
HQ	hidroquinona
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IE-HPLC	<i>Ion-exchange high-performance liquid chromatography</i>
IMD	Imidaclopride
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MC	montagem circular
MEV	Microscopia eletrónica de varrimento
NT-TiO ₂	nanotubos de TiO ₂
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OTC	oxitetraciclina
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
RP-HPLC	<i>Reversed phase high-performance liquid chromatography</i>
rpm	rotações por minuto
SDS	<i>Safety Data Sheet</i>
SP	superfície da perovskite
<i>t</i>	fator de tolerância de Goldschmidt
US	ultrassons
UV	ultravioleta
vis	visível
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

Capítulo 1

Introdução

Os óxidos metálicos mistos do tipo perovskite são materiais do tipo ABO_3 , onde a posição A é geralmente ocupada por um metal alcalino, alcalino-terroso ou um elemento da família dos lantanídeos, e a posição B por metais de transição. A sua estrutura é conhecida por possuir uma flexibilidade capaz de acomodar diferentes combinações catiónicas, sem perder a sua integridade estrutural, resultando na expressão de uma grande variedade de propriedades físicas, químicas, óticas, elétricas, entre outras. Esta característica permite uma certa customização destes compostos, tendo em consideração a aplicação pretendida, nomeadamente na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos.

A eficiência da reação fotocatalítica encontra-se, diretamente, dependente de algumas propriedades do fotocatalisador em questão, tais como a área superficial e a energia da banda de gap. Esta última vai indicar qual a radiação mais apropriada para ativar o material e iniciar o processo de degradação, sendo que, materiais capazes de serem ativados por radiação visível suscitam maior interesse, devido ao facto de “abrirem a porta” à aplicação de luz solar para a sua ativação, uma fonte renovável de energia. No caso das perovskites, a substituição parcial de catiões nas posições A e B trata-se de uma das estratégias mais eficazes para alterar, idealmente reduzir, o valor da energia da banda de gap, entre outras propriedades.

Tendo em conta a flexibilidade, versatilidade e capacidade de customização da estrutura tipo perovskite, as famílias $(Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O_3$ compreendem entre si um elevado número de combinações catiónicas, e permitem estudar a influência, e evolução, em diferentes parâmetros, da substituição parcial de certos elementos.

O trabalho apresentado, teve como principal objetivo a síntese e caracterização de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, das famílias $(Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O_3$, e o estudo da sua aplicação na degradação de três compostos orgânicos por processos fotoeletrocatalíticos. Para a execução deste trabalho, delinearam-se como primeiras etapas/objetivos:

- Síntese de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, pertencentes às famílias $(Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O_3$, pelo método cerâmico, e caracterização estrutural, morfológica, química e ótica das amostras obtidas.
- Estudo dos limites de solubilidade, nas substituições parciais, e em certos casos em que se ultrapassou esse limite, estudo da influência, nas propriedades catalíticas dos óxidos, da coexistência de outras fases a par da perovskítica.

Numa primeira versão do plano de trabalho, a imobilização destes compostos, antes da sua aplicação, foi indicada como um dos objetivos. Esta preocupação, com a imobilização, surgiu como resposta a alguns estudos que indicavam a recuperação eficaz e económica dos pós, após fotocatalise, como uma das maiores dificuldades, na implementação destes processos. A imobilização, se executada sobre um substrato adequado, permite a aplicação eletro- e fotoeletrocatalítica das perovesquites, o que tornava esta ideia tão promissora. Sendo assim, os objetivos principais desta etapa foram:

- Preparação de filmes de perovesquites, depositados sobre um substrato de espuma de níquel, e estudo da sua aplicação como fotocatalisadores na degradação de um composto orgânico modelo, o corante Acid Orange 7 (AO7).
- Preparação e aplicação de elétrodos, sob forma de pastilha, de perovesquites na degradação foto-, eletro- e fotoeletrocatalítica do AO7.

No entanto, durante a execução destes dois trabalhos, foi possível identificar as limitações destes dois métodos de imobilização, de tal forma que foi realizada uma reestruturação do plano de trabalhos. A reestruturação consistiu no estudo da aplicação de suspensões, dos óxidos sintetizados, na degradação de três compostos orgânicos, através do processo de fotocatalise heterogénea. A aplicação destes compostos como catalisadores em reações tipo-Fenton heterogéneo, foi também estudada. Como poluentes foram escolhidos três compostos, tendo em consideração as atividades exercidas na região onde se situa o estabelecimento de acolhimento, e que são: um corante têxtil (AO7), um antibiótico muito utilizado na produção de gado (Oxitetraciclina (OTC)) e um pesticida utilizado para produção agrícola (Imidaclopride (IMD)). Os objetivos, delineados para esta parte do trabalho foram os seguintes:

- Estudo da atividade fotocatalítica de suspensões de todos os óxidos metálicos mistos, do tipo perovesquite, pertencentes às famílias $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$, sintetizados no início do trabalho. Identificação da série de óxidos que exibia melhor atividade.
- Aplicação da série de óxidos selecionada na degradação fotocatalítica do corante Acid Orange 7. Determinação das condições experimentais ideais, cinética e mecanismo de degradação fotocatalítica do corante e avaliação da toxicidade das amostras submetidas a este tratamento. Identificação e seleção do óxido com melhor atividade fotocatalítica.
- Aplicação do óxido selecionado na degradação da oxitetraciclina, imidaclopride e misturas dos dois poluentes orgânicos em solução aquosa e numa matriz real.
- Aplicação de perovesquites contendo ferro como catalisadores no processo tipo-Fenton heterogéneo.

Esta tese encontra-se dividida em sete capítulos. No Capítulo 1 apresenta-se a motivação para o trabalho e faz-se uma breve descrição do conteúdo desta tese. No Capítulo 2 realiza-se a revisão bibliográfica sobre a família dos óxidos metálicos do tipo perovesquite, sua estrutura, propriedades, métodos de síntese e principais aplicações, com foco para a aplicação na degradação de compostos orgânicos através de processos fotoeletrocatalíticos: fotocatalise heterogénea, eletrocatalise,

fotoeletrocatalise e reações tipo-Fenton heterogéneo. Neste capítulo, apresenta-se, também, uma revisão da literatura, relativamente à degradação fotoeletrocatalítica dos três poluentes modelo escolhidos para execução deste trabalho, Acid Orange 7, Oxitetraciclina e Imidaclopride.

No Capítulo 3, descrevem-se os materiais e métodos e apresentam-se os resultados da síntese dos óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, das famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$, e da sua caracterização estrutural, morfológica, química e ótica, através das respetivas técnicas de difração de raios X de pó, microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de dispersão de raios X, e espectroscopia de refletância difusa.

Os Capítulos 4, 5 e 6 focam-se na aplicação dos óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, na degradação de poluentes orgânicos, através de métodos fotoeletrocatalíticos, nomeadamente: fotocatalise heterogénea, eletrocatalise, fotoeletrocatalise e reação do tipo-Fenton heterogéneo. O Capítulo 4 encontra-se dividido em 2 subcapítulos, onde se descrevem os materiais e métodos e apresentam-se os resultados das aplicações fotoeletrocatalíticas de amostras de óxidos metálicos do tipo perovskite, imobilizadas sob forma de filmes depositados num substrato de espuma de níquel ou em elétrodos de pastilha. O primeiro subcapítulo aborda a preparação e aplicação de filmes de $\text{Ni}/\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ na degradação fotocatalítica do corante Acid Orange 7, sob luz visível, e o segundo subcapítulo a preparação e aplicação de elétrodos, sob forma de pastilha, de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ na degradação foto-, eletro- e fotoeletrocatalítica do mesmo corante. O Capítulo 5 encontra-se dividido em 3 subcapítulos, onde se descrevem os materiais e métodos e se apresentam os resultados das aplicações ambientais de suspensões de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, na degradação fotocatalítica de três poluentes orgânicos. No primeiro subcapítulo, apresentam-se os resultados de um estudo preliminar, a todos os óxidos sintetizados, pertencentes às famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$, na degradação de soluções aquosas de Acid Orange 7, para selecionar a série de óxidos que exibisse uma melhor atividade fotocatalítica. No segundo subcapítulo, descrevem-se e discutem-se os resultados da aplicação da série selecionada, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, na degradação do mesmo poluente, e o estudo de diferentes condições experimentais. No terceiro subcapítulo, descrevem-se os métodos e apresentam-se os resultados da aplicação de suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ na degradação fotocatalítica de dois poluentes, a oxitetraciclina e o imidaclopride, e misturas dos dois, em água destilada e numa matriz real, sob luz visível.

No Capítulo 6, descrevem-se os materiais e métodos e apresentam-se os resultados da aplicação da série de óxidos $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, na degradação da oxitetraciclina pela reação tipo-Fenton heterogénea.

Por fim, no Capítulo 7 compilam-se as conclusões finais do trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Óxidos metálicos mistos do tipo perovskite

Em 1839, nas montanhas Ural (Rússia), o mineralogista Gustav Rose descobriu um mineral constituído por cálcio e titânio de fórmula CaTiO_3 . A este mineral, também denominado por titanato de cálcio, deu o nome de perovskite, em honra de um conhecido mineralogista russo, Conde Lev Alekjevitch Perovskii. O nome perovskite foi, mais tarde, atribuído à família de compostos com a fórmula geral ABX_3 , constituída por alguns materiais de origem mineral, como é o caso das perovskites de sílica, $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$ e CaSiO_3 , muito abundantes no manto terrestre, e outras sintetizadas em laboratório.

Neste subcapítulo, descreve-se a estrutura cristalina dos óxidos do tipo perovskite, os principais métodos para a sua síntese e possíveis aplicações.

2.1.1 Estrutura cristalina

As perovskites são designadas pela fórmula geral ABX_3 , onde as posições A e B são ocupadas por cátions metálicos, sendo o catião A de maiores dimensões do que o B, e a posição X por um anião, de dimensões semelhantes a A. Quando a posição X é ocupada pelo anião O^{2-} , estamos perante o grupo de óxidos do tipo perovskite, $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ (consoante os estados de oxidação dos metais assim irá variar o valor de δ). A posição A é geralmente ocupada por um metal alcalino ou alcalino-terroso, ou um elemento da família dos lantanídeos, e a posição B por um metal de transição. Na Figura 2.1, encontram-se duas representações da estrutura cúbica ideal, destes compostos. Numa das representações, Figura 2.1 (a), o catião A ocupa os vértices da célula unitária cúbica (coordenadas cartesianas 0,0,0), B encontra-se no centro ($1/2, 1/2, 1/2$) e O no centro de cada face ($1/2, 1/2, 0$; $1/2, 0, 1/2$; $0, 1/2, 1/2$). Na outra representação, Figura 2.1 (b), o ião B ocupa os vértices da célula unitária, A encontra-se no centro e O posiciona-se a meio de cada aresta ($1/2, 0, 0$; $0, 1/2, 0$; $0, 0, 1/2$). Através desta representação, é possível observar que a estrutura é constituída por octaedros BO_6 , que partilham os seus vértices, com o catião B a ocupar o centro de cada octaedro, e o catião A o interstício dos octaedros ordenados. Estas duas representações são permutáveis e obtidas por translação da origem, segundo a diagonal interna da célula unitária cúbica, até ao centro do cubo original. As duas representações permitem uma melhor visualização da coordenação octaédrica do catião B (Figura 2.1 (a)) e da coordenação dodecaédrica do catião A (Figura 2.1 (b)).

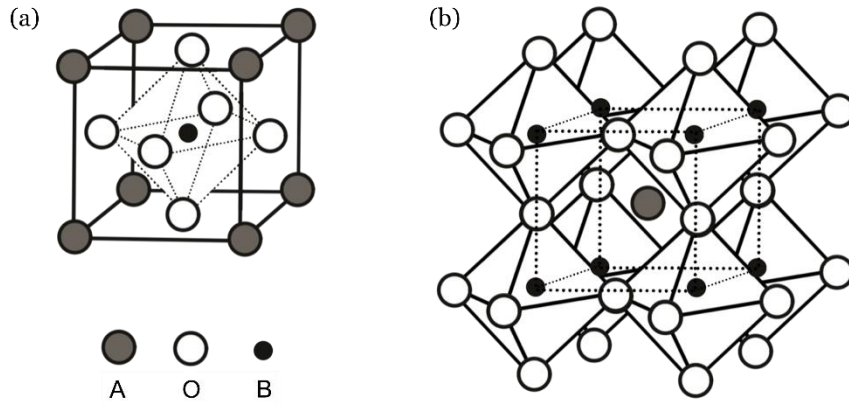


Figura 2.1 – Representações da estrutura cúbica ideal da perovescite ABO_3

A estrutura perovescítica, ABO_3 , é flexível na sua composição, sendo possível acomodar cerca de 90% dos elementos da tabela periódica na sua estrutura (Wei et al. 2021), desde que certos parâmetros sejam seguidos, tal como a soma da valência dos dois catiões (A e B) ser +6, para o caso de óxidos ou outros calcogenetos (Wagner et al. 2017). No entanto, a formação da estrutura cúbica ideal encontra-se dependente dos valores dos raios iónicos de A e B (r_A e r_B) e de O^{2-} (r_O), que devem observar a proporção descrita pela equação 2.1, onde a é o parâmetro de malha da célula unitária de um óxido com estrutura tipo perovescite. Tendo em consideração esta proporção geométrica, V. M. Goldschmidt definiu o fator de tolerância, t , dado pela equação 2.2 (West 2014).

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

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

A formação da estrutura cúbica ideal da perovescite observa-se quando o valor de t se encontra próximo do valor de 1, sendo que alguns autores consideram um intervalo entre 0,9 e 1,1 para a sua formação (Lin et al. 2022). O intervalo de valores do fator t , no qual se observa a formação de uma estrutura perovescítica estável, varia ligeiramente entre autores, sendo que, se aceite o intervalo $0,7 < t < 1,13$ (West 2014, Wang et al. 2015, Lin et al. 2022). Um valor baixo de t indica que o octaedro BO_6 se encontra com umas dimensões superiores ao cubo definido pelos catiões A. De forma a compensar esta desproporcionalidade, observa-se a inclinação e rotação dos octaedros, sem o colapso da estrutura perovescítica (Wagner et al. 2017). Se o fator de tolerância se encontrar entre 0,7 e 0,9, são formadas outras estruturas cristalinas, tal como a ortorrômbica e a romboédrica (Lin et al. 2022). No entanto, a estabilidade das perovescites não pode ser prevista exclusivamente através do cálculo do valor de t , sendo este parâmetro apenas uma indicação dessa possibilidade (Wang et al. 2015).

A flexibilidade da estrutura ABO_3 , aliada à possibilidade de acomodar cerca de 90% dos elementos da tabela periódica, permite que esta família de óxidos exiba uma grande variedade de propriedades físicas e químicas. Estas características permitem também a customização das propriedades destes

compostos, através da substituição parcial de elementos na posição A e B (Wang et al. 2015, Wei et al. 2021). As substituições parciais podem ser do catião A com A', originando a formação de compostos de fórmula geral $A_{1-x}A'_xBO_3$; do catião B com B', formando óxidos de fórmula geral $AB_{1-y}B'_yO_3$, ou nas duas posições em simultâneo, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$. Estas substituições parciais podem provocar alterações nos estados de oxidação dos catiões presentes na estrutura, a formação de perovesquites com oxigénio não estequiométrico e até influenciar o tamanho das partículas e o valor da energia da banda de gap (Wei et al. 2021, Lin et al. 2022).

Devido à variedade, e capacidade de customização, das suas propriedades físicas, químicas e óticas, entre outras, os óxidos do tipo perovesquite são adequados para implementação em diversas aplicações. Na Tabela 2.1, encontram-se alguns exemplos de aplicações dos óxidos tipo perovesquite, pertencentes às famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃.

Tabela 2.1 – Exemplos de aplicações de algumas perovesquites pertencentes às famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃

Aplicação	Perovesquite	Ref.
Componente de células de combustível sólido	Sr _{1-x} La _x TiO ₃	Marina et al. 2002, Périllat-Merceroz et al. 2013
	SrTi _{1-y} Fe _y O ₃	Molin et al. 2012, Cowin et al. 2015
	Sr _{1-x} La _x Ti _{1-y} Fe _y O ₃	Fagg et al. 2003, Inukai et al. 2014
Sensor de oxigénio	SrTi _{1-y} Fe _y O ₃	Chow et al. 2013
Agente antibacteriano	SrTi _{1-y} Fe _y O ₃	Zhang et al. 2014a
Combustão de metano	SrFeO ₃	Falcón et al. 2002
	Sr _{1-x} La _x FeO ₃	Wang et al. 2004
Evolução de oxigénio	LaFeO ₃	Tijare et al. 2012
	Sr _{1-x} Bi _x Ti _{1-y} Fe _y O ₃	Lu et al. 2017
Transístor	Sr _{1-x} La _x TiO ₃	Yun et al. 2016
Catalisador para síntese de compostos orgânicos	LaFeO ₃	Naeimi & Rahmatinejad 2019
Armazenamento de energia	Sr _(1-1,5x) Bi _x TiO ₃	Zhang et al. 2013
Fotocatalisadores para a degradação de compostos orgânicos	SrTiO ₃	Wang et al. 2011, Dong et al. 2012, Huang et al. 2014a
	SrFeO ₃	Ghaffari et al. 2012a
	SrTi _{1-y} Fe _y O ₃	Chen et al. 2011
	LaFeO ₃	Hu et al. 2012, Ismael & Wark, 2019, Thirumalairajan et al. 2012
	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ *	Chen et al. 2016
	BiFeO ₃	Soltani & Entezari, 2013
Catalisadores em reações tipo-Fenton heterogéneo, para a degradação de compostos orgânicos	BiFeO ₃	Luo et al. 2010, Song et al. 2012, Zhao et al. 2013, Rusevova et al. 2014
	LaFeO ₃	Nie et al. 2015, Taran et al. 2016, Simsek et al. 2020

*Este óxido, apesar de não possuir a fórmula geral ABO₃, pertence ao grupo das perovesquites, família Aurivillius, de fórmula geral (Bi₂O₂)²⁺(Bi₂Ti₃O₁₀)²⁻ (Yao et al. 2004).

2.1.2 Métodos de síntese

Na literatura, encontram-se descritos diversos métodos de síntese dos óxidos do tipo perovskite, tais como hidrotérmico, sol-gel, solvotérmico, ultrassons, *electrospinning*, combustão, via cerâmica, entre outros (Wagner et al. 2017, Kumar et al. 2020, Lin et al. 2022). Os métodos, maioritariamente, reportados na literatura para a síntese dos óxidos do tipo perovskite, pertencentes às famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$, são o hidrotérmico, sol-gel e via cerâmica, encontrando-se alguns exemplos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Principais métodos de síntese dos óxidos do tipo perovskite, pertencentes às famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$

Método de síntese	Perovskite	Ref.
Hidrotérmico	SrTiO_3	Dong et al. 2012, Huang et al. 2014a
	LaFeO_3	Thirumalairajan et al. 2012
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Wu et al. 2019
	$\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	Lu et al. 2017
Sol-gel	LaFeO_3	Hu et al. 2012, Tijare et al. 2012, Ismael & Wark, 2019, Naeimi & Rahmatinejad 2019
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Chen et al. 2016
	$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	Yun et al. 2016
	$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	Wang et al. 2004
	$\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	Chow et al. 2013, Cowin et al. 2015
Via cerâmica	SrFeO_3	Ghaffari et al. 2012a
	$\text{Sr}_{(1-1,5x)}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$	Zhang et al. 2013
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Chen et al. 2016
	$\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	Molin et al. 2012
	$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	Fagg et al. 2003, Inukai et al. 2014

No método hidrotérmico, sais solúveis dos metais correspondentes são dissolvidos e misturados num solvente aquoso, colocados numa autoclave e submetidos a temperaturas próximas ou superiores do ponto de ebulição da água. O produto obtido é posteriormente recuperado, lavado e seco.

No método sol-gel, quantidades estequiométricas dos reagentes necessários são dissolvidas num solvente apropriado, sob agitação constante e controlo do pH. Esta solução de precursores é aquecida de forma a formar um gel homogéneo. O gel obtido é, de seguida, seco e calcinado, à temperatura mais adequada. O método sol-gel permite um bom controlo da composição química dos produtos finais, tal como a aplicação de temperaturas de síntese mais baixas, principalmente quando comparado com o método cerâmico.

Pela via cerâmica, óxidos e carbonatos dos metais correspondentes são misturados mecanicamente e submetidos a temperaturas elevadas, por longos períodos de tempo. Esta síntese ocorre, integralmente, no estado sólido, por difusão dos elementos através dos pontos de contacto da mistura reacional, o que torna este método muito moroso. Uma forma de diminuir os tempos de reação

consiste em aumentar o número desses pontos de contacto, o que pode ser atingido através de moagens periódicas (com o objetivo de homogeneizar a amostra), prensar/compactar a mistura reacional antes de a submeter ao tratamento térmico e aumentar a temperatura de síntese. Os reagentes devem ser pesados, rigorosamente, e misturados nas respetivas proporções estequiométricas, necessárias para a síntese do óxido do tipo perovskite correspondente. Estes reagentes devem ser de elevado grau de pureza, não higroscópicos, nem possuir composição variável, devido ao facto de o produto final obtido, através deste método, não poder ser purificado (Dann, 2000). As temperaturas aplicadas podem atingir valores perto de 2000 °C, sendo necessário utilizar fornos tubulares e muflas, constituídas por materiais capazes de suportar essas temperaturas, como por exemplo a alumina (Al_2O_3). Uma das limitações deste método reside na falta de controlo no tamanho e homogeneidade das partículas do produto final, o que resulta na obtenção de óxidos do tipo perovskite com áreas superficiais menores do que os obtidos por outros métodos. No entanto, este método destaca-se pela simplicidade do seu procedimento experimental, os elevados rendimentos e elevados graus de pureza do produto final.

2.2 Aplicações fotoeletrocatalíticas de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite

Como referido anteriormente, a estrutura tipo-perovskite é notável pela sua flexibilidade e capacidade de acomodar diferentes combinações catiónicas, sem perder a sua integridade estrutural. Esta característica tem sido explorada para otimizar as propriedades desta família de compostos, de forma a melhorar a sua aplicação na degradação de compostos orgânicos, através de processos fotoeletrocatalíticos (Wang et al. 2015, Rojas-Cervantes & Castillejos 2019, Wei et al. 2021, Lin e al. 2022).

Neste subcapítulo, descrevem-se os processos, e apresenta-se o estado da arte, das diferentes aplicações dos óxidos tipo perovskite na degradação de poluentes orgânicos, abordadas neste trabalho: fotocatalise heterogénea, eletrocatalise, fotoeletrocatalise e reação tipo-Fenton heterogénea.

2.2.1 Fotocatalise heterogénea

A fotocatalise heterogénea trata-se de um processo “limpo”, que utiliza a energia proveniente de uma fonte de radiação (por ex. ultravioleta, visível ou solar), juntamente com as propriedades fotocatalíticas de um semiconductor adequado para iniciar, ou acelerar, uma reação química. A aplicação de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite como fotocatalisadores, na degradação de poluentes orgânicos persistentes, tem sido extensivamente estudada (Wang et al. 2015, Wei et al. 2021). Na Figura 2.2 encontra-se esquematizado o mecanismo geral da reação de fotocatalise heterogénea no processo de degradação de poluentes orgânicos.

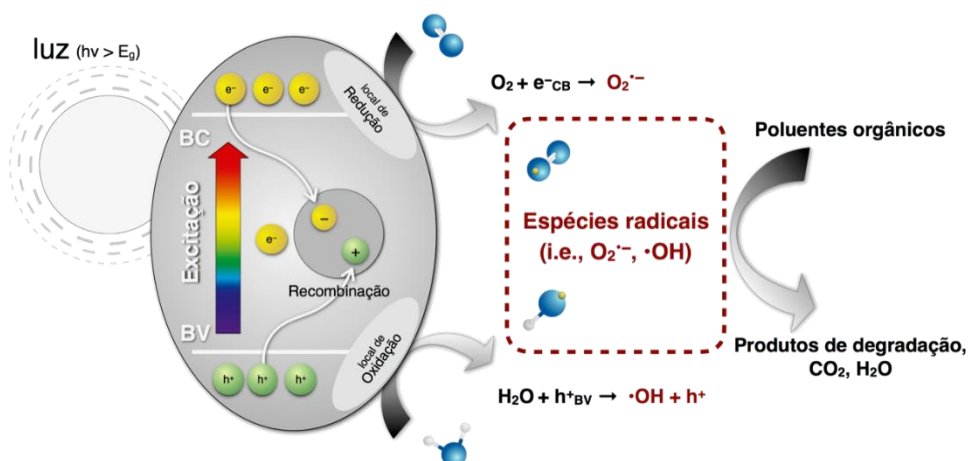
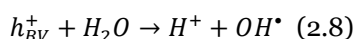
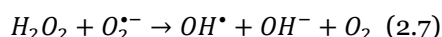
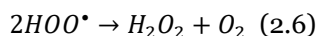
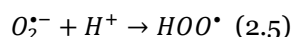
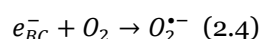
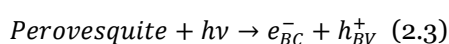


Figura 2.2 – Representação do mecanismo geral da reação de fotocatalise heterogênea: aplicação no processo de degradação de poluentes orgânicos (adaptado de Wei et al. 2021)

A fotocatalise heterogênea inicia-se com a irradiação da superfície da perovskite, com radiação de energia igual ou superior ao valor da sua energia de banda de gap (distância entre a banda de valência e a banda de condução do material semicondutor). Se esta condição se verificar, os elétrons da banda de valência (BV) serão excitados para a banda de condução (BC), o que leva à formação de lacunas (h_{BV}^+), com carga positiva, na BV, de acordo com a equação 2.3.

Os elétrons, excitados à BC, vão contribuir para a redução do oxigênio adsorvido, e consequente formação do radical $O_2^{\bullet-}$, pela equação 2.4. Estes radicais podem reagir diretamente com a matéria orgânica em solução ou promover a formação do radical hidroxila pelas equações 2.5 a 2.7. As lacunas, geradas na BV, podem oxidar os compostos orgânicos, diretamente, ou as moléculas de água, produzindo, através destas últimas, radicais hidroxila, através da equação 2.8.



As diferentes espécies radicais produzidas possuem um elevado poder oxidante e reagem com as moléculas orgânicas em solução, destruindo as suas ligações. Estas reações podem originar a formação de moléculas orgânicas de menores dimensões, produtos de degradação, que, por sua vez, podem ser também degradados. Idealmente, estas reações de oxidação resultam na mineralização

completa dos compostos orgânicos em solução, com a sua conversão em moléculas de CO₂, H₂O, entre outras espécies minerais, dependendo da composição inicial dos poluentes (equação 2.9).



A eficiência da reação de fotocatalise heterogênea, no processo de degradação de poluentes orgânicos, pode ser melhorada através da otimização de certos parâmetros, tais como: o aumento do intervalo de radiação capaz de ativar o fotocatalisador; a diminuição da recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ ; e o aumento da área superficial do fotocatalisador (Wang et al. 2015, Wei et al. 2021).

Todos estes parâmetros se encontram diretamente associados às propriedades dos fotocatalisadores. Os óxidos tipo perovskite, devido à flexibilidade e versatilidade da sua estrutura, permitem uma maior liberdade na otimização das suas propriedades. A alteração do método e/ou condições de síntese (reagentes, temperatura...) é particularmente eficaz na otimização das características morfológicas dos óxidos, como, por exemplo, no aumento da área superficial de uma amostra. Para a diminuição da E_g , e consequente aumento do intervalo de radiação capaz de ativar o fotocatalisador, a abordagem mais comum trata-se da substituição parcial de elementos na estrutura de uma perovskite “mãe” ABO_x, na posição A, B ou nas duas em simultâneo (Wang et al. 2015, Lin et al. 2022). A diminuição da E_g facilita a aplicação de luz solar, como fonte renovável de energia, tendo em consideração que ~42% da energia da radiação incidente se insere no intervalo de comprimento de onda do espectro do visível.

A Tabela 2.3 apresenta os resultados da aplicação de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite como fotocatalisadores na degradação de diversos poluentes orgânicos.

Tabela 2.3 – Óxidos metálicos mistos do tipo perovskite aplicados como fotocatalisadores na degradação de diversos poluentes orgânicos

Perovskite	Método de síntese	Tipo de radiação	Poluente	Concentração		% Degradação	Ref.
				Perovskite	Poluente		
SrTiO ₃ (nanocristalitos)	Solvotérmico	UV (254 nm)	Azul de metileno	0,5 g L ⁻¹	200 mg L ⁻¹	91% (3 h)	Wang et al. 2011
SrTiO ₃	Hidrotérmico	UV (254 nm)	Rodamina B	1 g L ⁻¹	2×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	100% (20 min)	Dong et al. 2012
SrTiO ₃	Hidrotérmico	UV (365 nm)	Violeta de cristal	0,5 g L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	100%* (24 h)	Huang et al. 2014a
Mn-SrTiO ₃	Hidrotérmico	Visível	Tetraciclina	1 g L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	SrTiO ₃ – 5% (1 h) Mn-SrTiO ₃ – 66,7% (1 h)	Wu et al. 2015
Eu-SrTiO ₃	Sol-gel	Visível	Rodamina B	0,25 g L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	SrTiO ₃ – 65%* (4 h) Eu-SrTiO ₃ – 95% (4 h)	Wang et al. 2021
Cr-SrTiO ₃ (nanotubos)	<i>Electrospinning</i>	Visível	Acid Orange 7	0,1 g L ⁻¹	10 g L ⁻¹	SrTiO ₃ – 10%* (4 h) Cr-SrTiO ₃ – 95% (4 h)	Hou et al. 2015
La,Cr-SrTiO ₃	Sol-gel	Visível	Tetraciclina	0,5 g L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	La,Cr-SrTiO ₃ – 83% (90 min)	Jiang et al. 2019
La,Cr-SrTiO ₃	Polimerização	Solar	Rodamina B	0,4 g L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	SrTiO ₃ – 40%* (3 h) La,Cr-SrTiO ₃ – 95%* (3 h)	Tonda et al. 2014
La,Ni-SrTiO ₃	Sol-gel	Visível	Azul de metileno	1,5 g L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	SrTiO ₃ – 19% (14 h) La,Ni-SrTiO ₃ – 100% (14 h)	Jia et al. 2010
La,Ni-SrTiO ₃	Sol-gel	Visível	Azul de metileno	1,5 g L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	SrTiO ₃ – 9,5% La,Ni-SrTiO ₃ – 97,4%	Li et al. 2010
La,Fe-SrTiO ₃	Via cerâmica	Visível	Alaranjado de metilo	0,6 g L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	SrTiO ₃ – 5% (150 min) La,Fe-SrTiO ₃ – 96% (150 min)	Abdi et al. 2020

Tabela 2.3 - Continuação

Perovésquite	Método de síntese	Tipo de radiação	Poluente	Concentração		% Degradação	Ref.
				Perovésquite	Poluente		
SrFeO ₃	Via cerâmica	Visível	Azul de metileno	0,0313 mol L ⁻¹	10,8 mg L ⁻¹	~96%* (12 h)	Ghaffari et al. 2012a
Ti-SrFeO ₃	Combustão	Solar	Alaranjado de metilo	7,29 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	SrTi _{0,1} Fe _{0,9} O ₃ – 97% (3 h)	Chen et al. 2011
Pr,Sm-SrFeO ₃	Combustão	UV-Visível	Rodamina B	0,3 g L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	SrFeO ₃ – 43% (1 h) Pr _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃ – 86% (1 h) Sm _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃ – 88% (1 h)	Ha et al. 2019
La ₂ Ti ₂ O ₇	Sol-gel	UV (253,7 nm)	Ofloxacina	0,6 g L ⁻¹	40 mg L ⁻¹	95%* – (2 h)	Han et al. 2020
Ba,Sr,Ca-LaTiO ₃	Sol-gel	Visível	Vermelho do Congo	1 g L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	LaTiO ₃ – 50,8% (1 h) La _{0,8} Ba _{0,2} TiO ₃ – 81% (1 h) La _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃ – 70,9% (1 h) La _{0,8} Ca _{0,2} TiO ₃ – 70,9% (1 h)	Bradha et al. 2015
LaFeO ₃	Sol-gel	Visível	p-clorofenol	1 g L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	49% (5 h)	Hu et al. 2012
LaFeO ₃	Sol-gel	Visível	Rodamina B 4-clorofenol	1 g L ⁻¹	10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	Rodamina B – 95%* (6 h) 4-clorofenol – 60% (5 h)	Ismael & Wark, 2019
LaFeO ₃	Hidrotérmico	Visível	Rodamina B	1 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	100%* (3 h)	Thirumalairajan et al. 2012
Li-LaFeO ₃	Sol-gel	Visível	Azul de metileno	2 g L ⁻¹	9,82×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	LaFeO ₃ – 88% (1 h) La _{0,97} Li _{0,03} FeO ₃ – 99% (1 h)	Hou et al. 2006
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Sol-gel; Via cerâmica	Solar	Rodamina B	1 g L ⁻¹	6 mg L ⁻¹	Sol-gel – 79,2% (90 min) Via cerâmica – 27%* (90 min)	Chen et al. 2016

Tabela 2.3 - Continuação

Peroveskite	Método de síntese	Tipo de radiação	Poluente	Concentração		% Degradação	Ref.
				Peroveskite	Poluente		
La-Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ filmes (25 cm ²)	Via húmida, com tratamento térmico	UV (253,7 nm)	Alaranjado de metilo	NA	20 mg L ⁻¹	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ – 56% (2 h) (Bi _{0,8} La _{0,2}) ₄ Ti ₃ O ₁₂ – 83% (2 h)	Zhang et al. 2009
BiFeO ₃	Ultrassons	Solar	Rodamina B	0,5 g L ⁻¹	25 mg L ⁻¹	100% (35 min)	Soltani & Entezari, 2013
Co-BiFeO ₃	Combustão	Visível	Acid Red 85	150 mg (volume NE)	10 mg L ⁻¹	BiFeO ₃ – 85%* (2 h) BiFe _{0,925} Co _{0,075} O ₃ – 93,75% (2 h)	Ponraj et al. 2022
Ni-BiFeO ₃	Sol-gel	UV-Visível	Azul de metileno	NE	NE	BiFeO ₃ – 44% (2 h) BiFe _{0,96} Ni _{0,04} O ₃ – 94% (2 h)	Sahni et al. 2022

* Valor obtido indiretamente através das figuras

UV – Ultravioleta

NA – Não se aplica

NE – Não especificado

A perovskite SrTiO_3 foi testada como fotocatalisador na degradação de três corantes orgânicos, sob radiação UV (Wang et al. 2011, Dong et al. 2012, Huang et al. 2014a). De uma forma geral, esta perovskite apresentou-se eficaz na remoção desses compostos, atingindo percentagens de degradação superiores a 90%. No entanto, a atividade fotocatalítica do SrTiO_3 encontra-se limitada ao espectro do UV, devido à sua elevada E_g , de 3,1-3,2 eV (Li et al. 2010, Jia et al. 2010, Huang et al. 2014a). Wu et al. (2015) reportaram uma melhoria significativa, na degradação fotocatalítica do antibiótico tetraciclina, sob luz visível, para amostras de SrTiO_3 parcialmente substituídas com Mn. Com as amostras parcialmente substituídas, foi possível atingir percentagens de degradação de 66,7%, comparativamente com 5% para a amostra da perovskite “mãe”, após 1 hora de irradiação. Este aumento na eficiência encontra-se associado à diminuição da E_g , de 3,2 eV para 2,76 eV. Resultados similares foram reportados na degradação dos corantes Rodamina B, com Eu- SrTiO_3 (Wang et al. 2021), e Acid Orange 7, com Cr- SrTiO_3 (Hou et al. 2015), onde foram observadas melhorias significativas na atividade fotocatalítica para os ensaios realizados com as amostras parcialmente substituídas. A esta melhoria, encontra-se associada a diminuição da E_g das amostras, com a substituição parcial dos elementos mencionados, passando de um valor de E_g de ~3,1 eV para a perovskite “mãe”, para valores de 3,05 eV e 2,12 eV para as respetivas substituições parciais com Eu e Cr. A substituição parcial de dois elementos em simultâneo, na estrutura da perovskite SrTiO_3 , também se mostrou eficaz na melhoria da atividade fotocatalítica desta perovskite. Substituições parciais na posição A e B (na perovskite SrTiO_3) com as respetivas combinações de La e Cr (Jiang et al. 2019, Tonda et al. 2014), La e Ni (Jia et al. 2010, Li et al. 2010) e La e Fe (Abdi et al. 2020) mostraram-se eficazes na melhoria da atividade fotocatalítica desta perovskite “mãe”, na degradação de diversos poluentes orgânicos, sob luz visível.

A atividade fotocatalítica da perovskite “mãe”, SrFeO_3 , foi estudada na degradação do azul de metileno, sob luz visível (Ghaffari et al. 2012a). Esta mostrou-se eficaz na degradação do corante, atingindo uma redução da concentração de ~96% após 12 horas. Chen et al. (2011), sintetizaram uma amostra da perovskite parcialmente substituída, $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, e estudaram a sua aplicação como fotocatalisador na degradação do alaranjado de metilo, sob luz solar, atingindo 97% de degradação após 3 horas. A introdução de outros elementos na estrutura da perovskite SrFeO_3 , tais como o Pr e o Sm, e o seu impacto na eficiência da degradação fotocatalítica da rodamin B, sob radiação UV-vis, foi estudada (Ha et al. 2019), tendo-se observado um aumento de ~50% na degradação do corante, após 1 hora de irradiação, com cada uma das duas perovskites parcialmente substituídas, em comparação com a perovskite “mãe”. Este aumento está relacionado com uma diminuição na E_g de 2,93 eV, para o SrFeO_3 , até valores de 2,24 eV e 2,03 eV para as respetivas perovskites $\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ e $\text{Sm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$.

A perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ apresentou atividade fotocatalítica na degradação do antibiótico ofloxacina, sob radiação UV (Han et al. 2020), atingindo-se uma remoção de ~95%. A aplicação desta perovskite como fotocatalisador encontra-se limitada ao espectro da radiação UV, devido à sua elevada E_g de 3,82 eV.

Bradha et al. (2015) testaram a influência da substituição parcial de três elementos diferentes, Ba, Sr e Ca, na atividade fotocatalítica da perovescuite LaTiO_3 , sob luz visível. Após 1 hora de irradiação, observaram uma degradação de 50,8% (de uma solução de 100 mg L^{-1} de vermelho do Congo) com a perovescuite “mãe”, e degradações superiores a 70% para todas as perovescuites parcialmente substituídas, com os melhores resultados obtidos com o óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{TiO}_3$ (81%). Foi observada uma ligeira diminuição da E_g para os óxidos parcialmente substituídos, de 3,0 eV (perovescuite “mãe”) para 2,9 eV.

A perovescuite “mãe” LaFeO_3 apresenta E_g entre 2,1-2,5 eV (Thirumalairajan et al. 2012, Ismael & Wark 2019), o que indica a possibilidade de ser ativada por radiação visível. Este comportamento foi verificado na degradação fotocatalítica de clorofenol e rodamina B, sob luz visível (Hu et al. 2012, Thirumalairajan et al. 2012, Ismael & Wark 2019), com percentagens de remoção dos compostos indicados superiores a 49%. Apesar da sua comprovada atividade fotocatalítica, sob radiação visível, a substituição parcial de Li na estrutura da perovescuite “mãe” resultou numa maior remoção do corante azul de metileno, após 1 hora de irradiação (Hou et al. 2006).

O óxido $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ foi sintetizado através de dois métodos e testado como fotocatalisador na degradação da rodamina B, sob luz solar (Chen et al. 2016). Após 90 minutos de irradiação, a amostra sintetizada por via sólida promoveu uma percentagem de remoção do corante de ~27%, enquanto a amostra sintetizada pelo método sol-gel conduziu a valores de 79,2%. Esta melhoria encontra-se associada à diferente morfologia observada para as duas amostras e os valores das E_g calculados, sendo estes de 3,32 eV e 2,91 eV para as amostras sintetizadas, respetivamente, por via sólida e via sol-gel. A substituição parcial de La na estrutura deste óxido também se mostrou favorável a uma melhoria na sua atividade fotocatalítica sob radiação UV (Zhang et al. 2009). Após duas horas de irradiação o valor de 56%, obtido com o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, aumentou para 83% com a aplicação do óxido parcialmente substituído com La.

A perovescuite “mãe” BiFeO_3 foi aplicada como fotocatalisador na degradação de soluções de 25 mg L^{-1} de rodamina B, sob luz solar, tendo-se atingido uma degradação completa do corante após 35 minutos de irradiação (Soltani & Entezari 2013). A elevada atividade fotocatalítica observada encontra-se associada à reduzida E_g desta amostra, 2,0 eV, o que permite a utilização de um maior intervalo de comprimento de onda da radiação do espectro solar. As substituições parciais, com elementos como o Co ou o Ni, mostraram-se eficazes na redução da E_g de valores de 2,20-2,34 eV, para a perovescuite “mãe”, para valores de 2,00-2,19 eV, para os óxidos substituídos (Ponraj et al. 2022, Sahni et al. 2022). Estes últimos mostraram-se mais eficazes na degradação dos corantes Acid Red 85 e azul de metileno do que as respetivas amostras da perovescuite “mãe” BiFeO_3 .

2.2.2 Eletrocatalise

Na Figura 2.3 encontra-se, esquematizado, o processo de conversão/combustão eletroquímica de poluentes orgânicos através de ânodos de óxidos metálicos, juntamente com a reação de evolução de oxigénio.

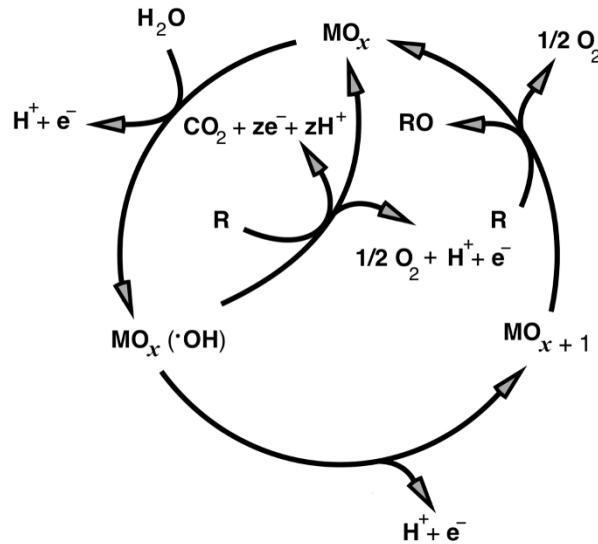
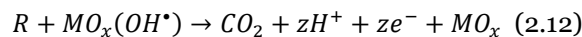
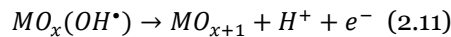
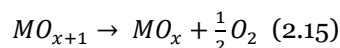
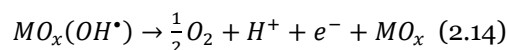


Figura 2.3 – Esquema geral do processo de conversão/combustão eletroquímica de poluentes orgânicos através de ânodos de óxidos metálicos, e reação de evolução de oxigénio (adaptado de Comninellis 1994)

O processo, representado na Figura 2.3, inicia-se com a oxidação da água e adsorção de radicais hidroxilo à superfície do eletrodo, pela equação 2.10. Os radicais hidroxilo adsorvidos, à superfície do ânodo, podem reagir com o oxigénio presente na estrutura do óxido metálico, com uma possibilidade de transição de oxigénio para a sua estrutura, formando MO_{x+1} , de acordo com a equação 2.11. A matéria orgânica, em solução, pode ser atacada pelos radicais hidroxilo, adsorvidos à superfície do ânodo, levando à sua combustão através da equação 2.12, ou ser parcialmente oxidada através da reação com o MO_{x+1} , pela equação 2.13.



Na ausência de matéria orgânica, em solução, as duas espécies ricas em oxigénio, $MO_x(OH^\bullet)$ e MO_{x+1} , vão produzir oxigénio molecular através das reações 2.14 e 2.15, denominadas como reação de evolução de oxigénio.



Alguns óxidos metálicos mistos do tipo perovskite já foram utilizados como ânodos e testados na degradação de poluentes orgânicos. Foram preparados através da sua deposição sobre substratos condutores, como o titânio (Chen et al. 2020) ou nanotubos de TiO_2 (Huang et al. 2014b, Zhu et al. 2014, Rodrigues et al. 2020a), ou através da sua sinterização na forma de pastilha (Pacheco et al. 2006, Pacheco et al. 2014, Rodrigues et al. 2014).

Elétrodos de $Ti/Sr_xLa_{1-x}Mn_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$ foram preparados através da pincelagem de uma suspensão de pós de perovskite, sobre uma placa de titânio, e aplicados como ânodo na degradação de efluentes simulados e reais (Chen et al. 2020). Um efluente simulado, composto por 200 mg L^{-1} de amónia (NH_4^+), 20 mg L^{-1} de alaranjado de metilo e 0,05 M de Na_2SO_4 , como eletrólito suporte, foi tratado numa célula eletroquímica com um ânodo de perovskite e um cátodo de aço inoxidável, a 20 mA cm^{-2} , na presença de cloretos. Após 1 hora de ensaio eletroquímico, atingiram-se remoções de 98,23% de amónia e 99,61% de corante. Sob as mesmas condições, este material de ânodo mostrou-se eficaz no tratamento de um lixiviado de um aterro sanitário municipal, recolhido após tratamento biológico e microfiltração, atingindo uma remoção de carência química de oxigénio (CQO) de 85,43% e de amónia de 96,12%.

Noutros estudos, elétrodos de $SrTiO_3$ e $BiFeO_3$ foram preparados sobre um substrato de nanotubos de TiO_2 (NT- TiO_2), e aplicados como ânodos na degradação eletrocatalítica de corantes sintéticos (Huang et al. 2014b, Zhu et al. 2014). Os ensaios de degradação, de soluções de 10 mg L^{-1} de azul de metileno ou 20 mg L^{-1} de rodamina B, foram realizados com os ânodos de perovskite, cátodos de platina e na presença de, respetivamente, um eletrodo de referência de $Ag/AgCl$ saturado ou um eletrodo saturado calomelanos, a potenciais de 0,5-0,6 V. Os dois elétrodos apresentaram uma fraca atividade eletrocatalítica, atingindo degradações de 2,27% para o azul de metileno e 7% para a rodamina B, com os respetivos ânodos de NT- $TiO_2/SrTiO_3$ e NT- $TiO_2/BiFeO_3$. Rodrigues et al. (2020a) reportaram resultados mais promissores, com a aplicação de ânodos de NT- $TiO_2/La_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,6}Ti_{0,4}O_3$ para a degradação de soluções de Acid Orange 7 (25 mg L^{-1}). Os ânodos de perovskite, preparados pelo método “slurry paint”, foram testados em ensaios de 6 horas, a uma densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} , na presença de dois eletrólitos suporte, Na_2SO_4 e $NaCl$, tendo-se atingido as degradações de, respetivamente, 67,1% e 29,7%.

Elétrodos de $BaPb_{1-x}Sb_xO_3$ foram preparados através da prensagem e sinterização dos pós das perovskites, sob forma de pastilhas circulares (1,3 cm^2), seguidos da sua imobilização de acordo com o esquema exemplificado na Figura 2.4. Estes elétrodos foram testados na degradação eletrocatalítica de poluentes orgânicos (Pacheco et al. 2006, Pacheco et al. 2014, Rodrigues et al. 2014). Os ensaios de degradação foram realizados numa célula de compartimento único, com uma placa de platina como cátodo, 5 g L^{-1} de Na_2SO_4 como eletrólito suporte, a densidades de corrente de

5 a 10 mA cm⁻², durante longos períodos de tempo (24 a 120 horas). Os ânodos preparados com os óxidos BaPbO₃ e BaPb_{0,9}Sb_{0,1}O₃, apresentaram os melhores resultados na degradação dos compostos orgânicos modelo. Com o ânodo de BaPbO₃, foi possível atingir degradações, do corante Direct Red 80 (100 mg L⁻¹), de 100%, com remoções de CQO na ordem dos 80%, a 7,5 mA cm⁻², após 96 horas (Pacheco et al. 2014). Com o eletrodo de BaPb_{0,9}Sb_{0,1}O₃, foi possível atingir degradações superiores a 95%, após 24 horas de ensaios eletrocatalíticos de soluções de 350 mg L⁻¹ de corantes (Acid Orange 7, Direct Red 254 e Direct Red 80), a 5 mA cm⁻² (Pacheco et al. 2006) e remoções de CQO entre 40% e 85%, de soluções de Guaiacol (50 a 200 mg L⁻¹) tratadas a densidades de corrente de 5 ou 10 mA cm⁻², durante 120 horas (Rodrigues et al. 2014).

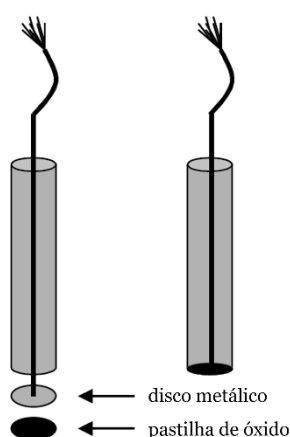


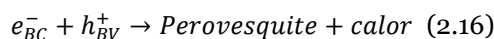
Figura 2.4 – Esquema da preparação dos eletrodos de BaPb_{1-x}Sb_xO₃ (adaptado de Pacheco et al. 2006)

Uma das limitações da aplicação destes materiais semicondutores como ânodos, na degradação de compostos orgânicos em solução, prende-se com a sua baixa condutividade (Garcia-Segura & Brillas 2017), limitando a aplicação a baixas densidades de corrente (< 10-20 mA cm⁻²), e levando a uma baixa produção de radicais hidroxilo e consequente reduzida degradação dos poluentes.

2.2.3 Fotoeletrocatalise

O processo de fotoeletrocatalise apresenta-se como a combinação dos dois processos descritos anteriormente, a fotocatalise heterogénea e a eletrocatalise, através da irradiação da superfície do ânodo com a radiação mais indicada para a ativação fotocatalítica do material em questão, durante a reação eletrocatalítica.

Uma das principais vantagens do processo combinado de fotoeletrocatalise é a melhoria da separação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ , gerados no início da reação de fotocatalise heterogénea, através da reação 2.3. A aplicação de uma densidade de corrente, ao ânodo de óxido do tipo perovskite, promove a extração dos e_{BC}^- , através do circuito externo, transportando-os para o cátodo, inibindo a reação de recombinação dos pares e_{BC}^-/h_{BV}^+ , reação 2.16 (Garcia-Segura & Brillas 2017, Wei et al. 2021).



Na Figura 2.5, encontra-se, esquematizado, o mecanismo do processo de degradação fotoeletrocatalítica de poluentes orgânicos, com ânodos de óxidos metálicos do tipo perovesquite.

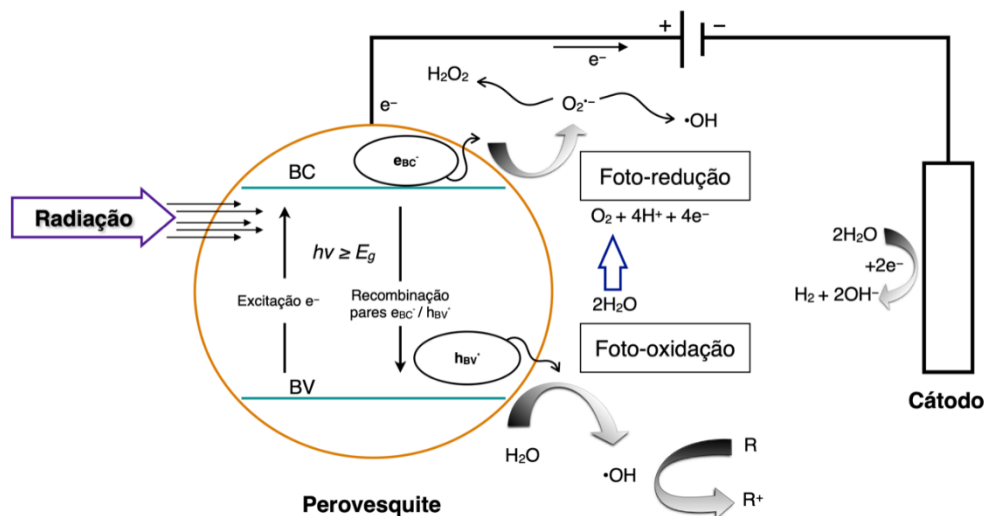


Figura 2.5 – Mecanismo do processo de degradação fotoeletrocatalítica de poluentes orgânicos, com ânodos de óxidos metálicos do tipo perovesquite (adaptado de Wei et al. 2021)

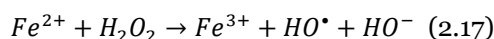
O número de estudos da aplicação de ânodos de óxidos metálicos do tipo perovesquite em processos fotoeletrocatalíticos, na degradação de poluentes orgânicos, é ainda muito reduzido (Huang et al. 2014b, Zhu et al. 2014, Rodrigues et al. 2020a, Wei et al. 2021).

Huang et al. (2014b), prepararam ânodos de $NT-TiO_2/SrTiO_3$ e testaram a sua atividade foto, eletro e fotoeletrocatalítica na degradação de soluções de 10 mg L^{-1} de azul de metileno. Um volume de 100 mL da solução do corante foi submetido durante 20 minutos a $0,5 \text{ V}$, numa célula de 3 elétrodo (ânodo de $NT-TiO_2/SrTiO_3$, cátodo de platina e elétrodo de referência de $Ag/AgCl$ saturado), na presença de $0,1 \text{ M}$ de Na_2SO_4 e sob radiação UV (365 nm), de acordo com o tipo de ensaio realizado. Após decorrido o tempo de ensaio, as percentagens de degradação de 95,18%, 2,27% e 99,93% foram reportadas para os respectivos ensaios de foto, eletro e fotoeletrocatalise. Uma melhoria na degradação do corante foi reportada para o processo combinado, resultante da sinergia observada entre a reação de foto e eletrocatalise. Resultados semelhantes foram reportados na aplicação foto, eletro e fotoeletrocatalítica de ânodos de $NT-TiO_2/BiFeO_3$, na degradação de soluções de 20 mg L^{-1} de rodamin B (Zhu et al. 2014). Após 150 minutos de aplicação de $0,6 \text{ V}$, numa célula de 3 elétrodo (ânodo de $NT-TiO_2/BiFeO_3$, cátodo de platina e elétrodo saturado de calomelano como elétrodo de referência), na presença de $0,01 \text{ M}$ de Na_2SO_4 , sob radiação visível ($>400 \text{ nm}$), de acordo com o tipo de ensaio realizado, foram reportadas percentagens de degradação de 16%, 7% e 100%, para os respectivos ensaios de foto, eletro e fotoeletrocatalise. A elevada percentagem de degradação obtida no ensaio de fotoeletrocatalise foi atribuída a um efeito sinérgico entre a diminuição da velocidade de recombinação dos pares e_{BC}^- / h_{VB}^+ , devido à aplicação de potencial, e às propriedades fotocatalíticas do $BiFeO_3$ ($E_g 2,12 \text{ eV}$).

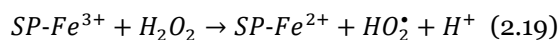
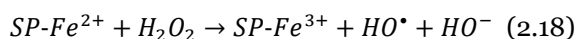
Resultados muito diferentes foram obtidos com o ânodo de NT-TiO₂/La_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,6}Ti_{0,4}O₃ (Rodrigues et al. 2020a). Este eletrodo foi aplicado como ânodo, para a degradação de soluções de 25 mg L⁻¹ de Acid Orange 7, através da aplicação de uma densidade de corrente de 1 mA cm⁻², com 5 g L⁻¹ de Na₂SO₄ e sob radiação visível. Após 6 horas, degradações de 0,4%, 67,1% e 60,7% foram reportados para os ensaios de foto, eletro e fotoeletrocatalise. Estes resultados podem ser explicados através do facto de a perovesquite estudada não possuir atividade fotocatalítica, sob estas condições, o que dificulta a ocorrência de qualquer efeito sinérgico resultante do processo combinado.

2.2.4 Reação tipo-Fenton heterogéneo

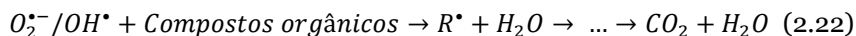
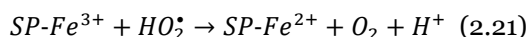
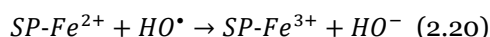
O sistema de Fenton homogéneo é um processo oxidativo avançado, caracterizado pela reação dos iões de Fe²⁺ com o H₂O₂, para a formação de radicais hidroxilo, através da equação 2.17. A formação destes radicais, com elevado poder oxidante, permite a aplicação deste processo na degradação de poluentes orgânicos.



No entanto, este processo apresenta algumas limitações, como a dependência de um pH ~ 3, e a produção de um efluente final com elevada concentração de ferro, sendo necessário aplicar métodos posteriores de recuperação e tratamento (Rojas-Cervantes & Castillejos 2019). O processo tipo-Fenton heterogéneo apresenta-se como uma alternativa promissora, capaz de responder a estas limitações. Óxidos do tipo perovesquite, com ferro na sua estrutura, foram aplicados como catalisadores em reações tipo-Fenton heterogéneo, para a degradação de compostos orgânicos (Rojas-Cervantes & Castillejos 2019). Neste caso, o ferro à superfície das perovesquites pode encontrar-se presente nos dois estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺, e reagir com o peróxido de hidrogénio em solução, formando radicais, através das equações 2.18 e 2.19 (onde SP representa a superfície da perovesquite).



Os radicais produzidos podem reagir com o ferro, à superfície do catalisador (equações 2.20 e 2.21) ou com os compostos orgânicos em solução, levando, idealmente, à sua mineralização (equação 2.22).



Alguns óxidos metálicos do tipo perovskite, com ferro na sua estrutura, foram testados como catalisadores em reações tipo-Fenton heterogêneo, tal como o BiFeO_3 (Luo et al. 2010, Song et al. 2012, Zhao et al. 2013; Rusevova et al. 2014) e o LaFeO_3 (Nie et al. 2015, Taran et al. 2016, Simsek et al. 2020).

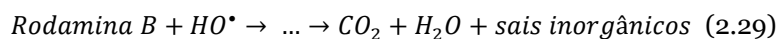
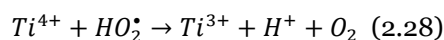
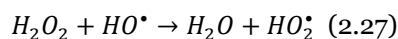
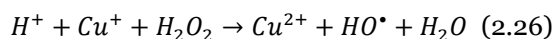
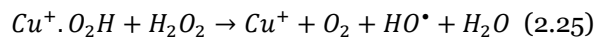
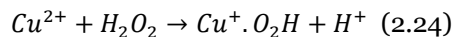
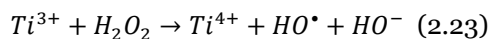
A perovskite BiFeO_3 foi testada como catalisador da reação tipo-Fenton heterogêneo para a degradação de diferentes compostos orgânicos, tais como, triclosan (Song et al. 2012), rodamina B (Luo et al. 2010), cetoprofeno (Zhao et al. 2013), fenol (Rusevova et al. 2014, Mao et al. 2018) e éter metil ter-butilico (Rusevova et al. 2014). Este óxido mostrou-se eficaz na degradação dos diferentes compostos orgânicos, apresentando atividade num intervalo de pH de 4-7. O mesmo se observa com a aplicação da perovskite LaFeO_3 , na degradação de diversos compostos orgânicos pela reação tipo-Fenton heterogêneo (Nie et al. 2015, Taran et al. 2016, Simsek et al. 2020). Nie et al. (2015) testaram suspensões de $1,4 \text{ g L}^{-1}$ deste óxido na degradação de quatro fármacos e dois herbicidas, na presença de 23 mM de H_2O_2 a um pH de 6,48. Após duas horas, foram obtidas percentagens de degradação superiores a 50% para todos os poluentes testados, e uma degradação completa para o fármaco sulfametoxazol. Suspensões de 5 g L^{-1} do mesmo óxido foram testadas na degradação do fenol ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), na presença de $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogénio, e a pH 3, tendo sido obtida uma degradação de $\sim 80\%$, após 11 horas (Taran et al. 2016). Simsek et al. (2020) testaram a influência da imobilização de amostras de LaFeO_3 , em resina polimérica, na degradação de soluções aquosas de 10 mg L^{-1} de cafeína, pela reação do tipo-Fenton heterogênea. Após 3 horas, verificou-se um aumento na eficiência catalítica da amostra em suspensão ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) quando comparada com a imobilizada em resina, com um aumento da percentagem de degradação de $17,1\%$ para $\sim 30\%$, respetivamente.

Apesar da reação tipo-Fenton clássica se basear na reação entre o ião Fe^{2+} e o H_2O_2 , perovskites constituídas por outros elementos, com múltiplos estados de oxidação, tal como o manganês (Magalhães et al. 2008, Jauhar et al. 2015), o cobre (Zhang et al. 2012, Mao et al. 2018, Pan et al. 2020) e o titânio (Zhang et al. 2012), podem ser aplicadas na decomposição direta do H_2O_2 em radicais hidroxilo, através de reações semelhantes.

Perovskites parcialmente substituídas, pertencentes à série $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, demonstraram atividade catalítica quando aplicadas na degradação de diversos corantes orgânicos, pela reação do tipo-Fenton heterogênea, a valores de pH entre 2 e 6 (Magalhães et al. 2008, Jauhar et al. 2015).

Zhang et al. (2012) testaram a influência da substituição parcial do titânio pelo cobre, na perovskite LaTiO_3 , na degradação de soluções de rodamina B, pelo processo tipo-Fenton heterogêneo. A introdução do cobre na estrutura da perovskite melhorou significativamente a atividade catalítica. Com o óxido metálico misto $\text{LaTi}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{O}_3$ reportaram-se percentagens de degradação do corante (8 mg L^{-1}) superiores a 70%, após 2 horas, na presença de 20 mM de H_2O_2 , e num intervalo de pH de 4 a 9. A presença de $\text{Ti}^{3+/4+}$ e $\text{Cu}^{+/2+}$, à superfície da perovskite $\text{LaTi}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{O}_3$, foi confirmada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, e o

mecanismo proposto para a formação de radicais e consequente degradação do corante pode ser descrito pelas equações 2.23-2.29.



A substituição parcial com cobre também se mostrou eficaz para melhorar a atividade catalítica do BiFeO₃, na degradação de fenol pelo processo tipo-Fenton heterogêneo (Mao et al. 2018). Soluções de 10 mg L⁻¹ de fenol foram tratadas, por 2 horas, na presença de 15 mM de H₂O₂ a um pH de 4, com suspensões de 0,5 g L⁻¹ de BiFeO₃ e BiFe_{0,8}Cu_{0,2}O₃, tendo-se observado uma melhoria na percentagem de degradação de 44% para 91%, respetivamente. O óxido BiFe_{0,8}Cu_{0,2}O₃ foi também testado, sob as mesmas condições, na degradação de outros três compostos orgânicos, nitrofenol, atrazina e bisfenol A, atingindo degradações entre 58% e 98%. A substituição parcial do ferro pelo cobre na estrutura do LaFeO₃ resultou num aumento da percentagem de degradação do bisfenol A (20 mg L⁻¹) de 23,2% (LaFeO₃) para 92,1% (LaCu_{0,5}Fe_{0,5}O₃), após 2 horas, na presença de 12 mM de H₂O₂ e a um pH de 6 (Pan et al. 2020).

2.3 Poluentes orgânicos

Todos os anos, diversos poluentes orgânicos persistentes dão entrada no ambiente aquático, provenientes da sua aplicação em diversas atividades, tal como a indústria e a produção alimentar, devido à resistência aos métodos convencionais de tratamento de efluentes. Como resposta, é necessário desenvolver e/ou aplicar novos materiais e métodos de degradação mais eficazes.

Para testar a atividade fotoeletrocatalítica, dos óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, pertencentes às famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃, foram escolhidos três poluentes modelo: o corante Acid Orange 7, o antibiótico oxitetraciclina e o inseticida imidaclopride.

2.3.1 Acid Orange 7

A indústria têxtil é um sector económico muito importante. No entanto, encontra-se também associado a um elevado consumo de água, corantes e outros produtos químicos, utilizados durante o processo de tingimento. Este setor industrial é responsável pela descarga de cerca de 280000

toneladas de corantes, todos os anos, para o meio aquático (Solís et al. 2012, Brillas & Martínez-Huitle 2015). Este valor encontra-se associado à, por vezes, reduzida eficácia do processo de tingimento e consequente quantidade de corante que não adere ao tecido, que pode variar entre 2% e 50% para corantes básicos e reativos, respetivamente (O'Neill et al. 1999). A presença de corantes no meio aquático é facilmente identificada, considerando que concentrações muito baixas de corantes sintéticos (<1 ppm) conferem cor à água e são detetados. Uma vez libertados para os cursos de água, podem absorver e refletir a luz solar, limitando a quantidade disponível para as espécies aquáticas se desenvolverem normalmente e/ou realizaram a fotossíntese (Banat et al. 1996).

Os corantes azo são um grupo de corantes sintéticos, amplamente utilizados, representando cerca de 60-70% da procura industrial global (Brillas & Martínez-Huitle 2015, Rawat et al. 2016). Como consequência, estes são, também, os mais frequentemente libertados para o meio ambiente, após a sua aplicação em diversas indústrias, tal como a têxtil, alimentar, cosmética e farmacêutica. Estes corantes são complexos compostos aromáticos, caracterizados pela presença da ligação -N=N-, no cromóforo, e possuem uma elevada estabilidade química e resistência à radiação solar e à degradação por microrganismos (Martínez-Huitle & Brillas 2009). Devido a estas características, os métodos convencionais de tratamento de águas nem sempre se mostram eficazes na sua remoção.

Um dos corantes mais estudados laboratorialmente é o corante Acid Orange 7, que é um corante ácido que possui apenas um grupo azo na sua estrutura, tal como se pode verificar na Figura 2.6.

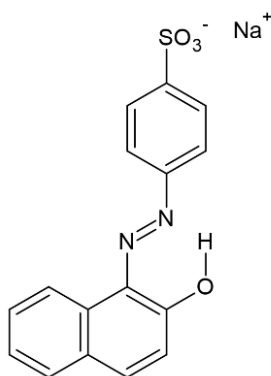


Figura 2.6 – Estrutura química do corante AO7

Devido à estabilidade química deste tipo de corantes, os métodos convencionais de tratamento de efluentes nem sempre se mostram eficazes na degradação completa destes compostos. A sua degradação incompleta pode originar a formação, e consequente libertação para o meio ambiente, de metabolitos com toxicidade mais elevada do que a molécula de corante inicial (Rawat et al. 2016). No caso do corante AO7, alguns dos produtos de degradação são conhecidos por serem mais tóxicos do que a molécula inicial, como 1-amino-2-naftol (1A2N) (Gottlieb et al. 2003, Rawat et al. 2018), 1,4-benzoquinona (BQ) e 2-naftol (Le et al. 2016).

O corante AO7 tem sido usado como composto modelo para testar a atividade catalítica de diversos materiais, através do estudo da sua degradação por processos eletroquímicos (Martínez-Huitile & Brillas 2009, Brillas & Martínez-Huitile 2015) e de fotocatalise heterogênea, maioritariamente com TiO_2 (Han et al. 2009, Khataee & Kasiri 2010). Alguns óxidos do tipo perovskite apresentaram-se eficazes na degradação de soluções deste corante, em processos de fotocatalise heterogênea, tais como o BaBiO_3 (Bae et al. 2014), Cr-SrTiO_3 (Hou et al. 2015) e $(\text{La,Ba})(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$ (Rodrigues et al. 2020b) e em processos de eletrocatalise (Pacheco et al. 2006, Rodrigues et al. 2020a) e fotoeletrocatalise (Rodrigues et al. 2020a).

2.3.2. Oxitetraciclina

O uso generalizado de antibióticos na produção de gado e em aquacultura constitui um sério problema ambiental, que tem gerado preocupação a nível mundial. O seu uso excessivo encontra-se relacionado com o desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos, o que, de acordo com a Organização Mundial de Saúde, se trata de uma das maiores ameaças à saúde global (World Health Organization, 2014). Quando aplicados nas rações para o gado, parte dos antibióticos ingeridos (entre 30 a 90%, dependendo do antibiótico) são libertados diretamente para o ambiente através da urina e das fezes, concentrando-se no estrume, que é amplamente aplicado como fertilizante na produção agrícola, aumentando o seu impacto ambiental (Li et al. 2019a). Uma parte significativa destes fármacos libertados podem entrar nos sistemas aquáticos, indiretamente, através da sua infiltração, pelos solos, até aos lençóis freáticos e/ou escoamento até cursos de água. No caso da aquacultura, os antibióticos não metabolizados entram diretamente no sistema aquático.

As tetraciclinas são um grupo de antibióticos comuns, muito utilizados na produção animal, sendo a oxitetraciclina, cuja estrutura molecular se encontra na Figura 2.7, um dos mais frequentemente usados, devido à sua disponibilidade, baixo custo e eficácia como antibiótico de largo espectro (Brinzila et al. 2014, Li et al. 2019a). Devido ao seu vasto uso, a presença de OTC foi detetada em cursos de água, desde riachos a rios, um pouco por todo o mundo: China (Jia et al. 2009, Jiang et al. 2011, Zhang et al. 2014b), Itália (Calamari et al. 2003), Coreia do Sul (Kim et al. 2016), Espanha (López-Serna et al. 2011) e Estados Unidos da América (Kolpin et al. 2002, Kim & Carlson 2007).

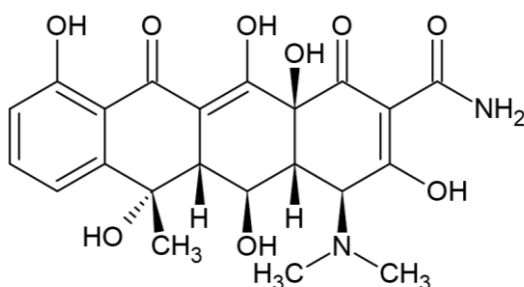


Figura 2.7 – Estrutura química da OTC

Os métodos tradicionais de tratamento, aplicados nas estações de tratamento de águas residuais, não se apresentam muito eficazes na remoção deste tipo de compostos, sendo apenas capazes de degradar parcialmente as moléculas, e gerando metabolitos que podem apresentar maior toxicidade do que a molécula inicial (Topal et al. 2016).

A degradação de OTC pela reação de fotocatalise heterogénea, com óxidos metálicos, tem sido extensivamente reportada na literatura (Pelosato et al. 2022), sendo de destacar a aplicação do dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador. Alguns óxidos metálicos do tipo perovskite, tal como o LaFeO_3 (Xu et al. 2020) e o LaMnO_3 (Zhang et al. 2022), mostram-se eficazes na aplicação como fotocatalisadores para a degradação de soluções de OTC.

2.3.3 Imidaclopride

A utilização de pesticidas no combate e controlo de pragas é um procedimento vastamente aplicado na produção agrícola. Estes compostos dão entrada no meio ambiente logo após a sua aplicação, com possibilidade de contaminação de lençóis freáticos por infiltração nos solos e dos cursos de água por escoamento (Tang et al. 2012).

O inseticida imidaclopride, Figura 2.8, pertencente ao grupo dos neonicotinóides, comercializado pela primeira vez na década de 90, como um dos primeiros deste grupo (Zabar et al. 2012, Rózsa et al. 2019), foi amplamente aplicado na última década. Devido ao seu elevado impacto ambiental, com especial atenção para a sua elevada toxicidade para insetos polinizadores benéficos, tal como as abelhas, a União Europeia banuiu o seu uso em campo aberto (European Commission, 2018). No entanto, este ainda é aplicado em ambientes fechados (estufas) e em outros países, fora da União Europeia, como os Estados Unidos da América (Nafrádi et al. 2021).

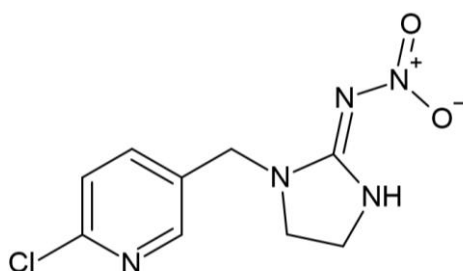


Figura 2.8 – Estrutura química do IMD

A degradação do IMD pela reação de fotocatalise heterogénea tem sido maioritariamente estudada e reportada com o TiO_2 como fotocatalisador (Tang et al. 2012, Zabar et al. 2012, Andronic et al. 2021, Zeshan et al. 2022). Alguns estudos com catalisadores contendo ferro (Guzsvány et al. 2010), ou óxidos metálicos como o $\text{Bi}_{12,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{19,35}$ (Liang et al. 2022), reportaram resultados promissores para a degradação deste composto pelo processo de fotocatalise heterogénea. O processo de tipo-Fenton heterogéneo também se mostrou eficaz na sua degradação (Brillas 2022). No entanto, não se

conhecem estudos sobre a aplicação de óxidos do tipo perovskite, como catalisadores, para a degradação do IMD.

Capítulo 3

Síntese e caracterização de óxidos metálicos mistos do tipo perovésquite

3.1 Materiais e Métodos

Neste subcapítulo descrevem-se os materiais e métodos utilizados na síntese e caracterização dos óxidos metálicos mistos do tipo perovésquite, das famílias $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$. Os pós sintetizados foram caracterizados estrutural, morfológica, química e ótica através de, respetivamente, técnicas de difração de raios X de pós (DRX), microscopia eletrónica de varrimento (MEV), espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) e espectroscopia de refletância difusa (ERD).

3.1.1 Síntese dos óxidos metálicos do tipo perovésquite

Na Tabela 3.1 encontram-se os reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos metálicos do tipo perovésquite.

Tabela 3.1 – Características dos reagentes utilizados nas sínteses das perovésquites

Reagentes	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Grau de pureza (%)	Marca
Bi ₂ O ₃	465,96	99,9	Aldrich
Fe ₂ O ₃	159,69	99	Merck
La ₂ O ₃	325,82	99,9	Acros Organics
SrCO ₃	147,62	≥99,9	Merck
TiO ₂	79,90	≥99,5	Aldrich

Todos os óxidos foram sintetizados pelo método cerâmico, cujo esquema geral do procedimento se encontra representado na Figura 3.1. Este método inicia-se com a pesagem rigorosa de reagentes de elevado grau de pureza (óxidos e carbonatos), previamente secos durante 24 horas a uma temperatura de 110 °C, nas quantidades necessárias para a obtenção de 2 g de óxido. Após a sua pesagem, os reagentes são misturados, mecanicamente, num almofariz de ágata durante cerca de 30 minutos, até se obter uma mistura homogénea. Esta mistura é transferida para uma barquinha de alumina, de massa conhecida, e submetida a um aquecimento (3 ou 5 °C min⁻¹) até atingir uma temperatura ≥ 750 °C, que é mantida por 24 horas, seguida de um arrefecimento à temperatura ambiente. Após o tratamento térmico, a mistura resultante é, novamente, moída e homogeneizada num almofariz de ágata durante 30 minutos. Dependendo da mistura catiónica, presente na perovésquite, este procedimento de tratamento térmico seguido de moagem foi repetido mais 1, 2 ou 3 vezes, até obtenção do óxido final (Figura 3.1).

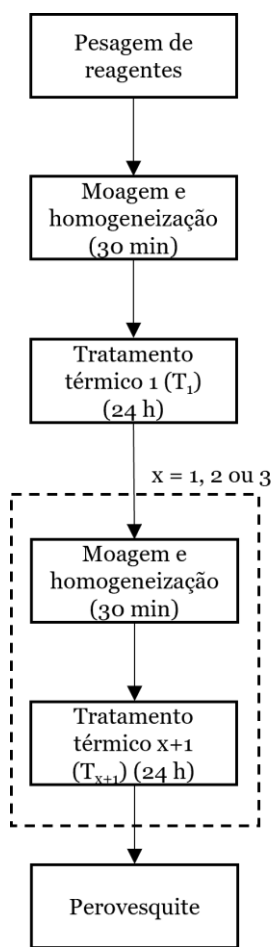


Figura 3.1 – Esquema geral do procedimento de síntese dos óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, pelo método cerâmico

Após cada tratamento térmico, uma pequena amostra dos pós foi retirada, para avaliar a progressão da síntese, monitorizando o desaparecimento das fases correspondentes aos reagentes e a formação da fase correspondente à perovskite pretendida, através da técnica de DRX. Ao longo do procedimento foi também realizado o controlo da variação da massa. Todos os aquecimentos foram efetuados num forno tubular Carbolite, modelo STF, com um controlador de temperatura Carbonite Gero, modelo 3216. As amostras finais foram caracterizadas estrutural, morfológica, química, e opticamente, sendo submetidas às respetivas análises de DRX, MEV, EDX e ERD.

3.1.1.1 Perovskites “mãe”

O termo perovskites “mãe” foi atribuído aos óxidos sintetizados que possuem apenas um elemento na posição A e outro na posição B, dentro das famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃. Sendo assim, nestas famílias, são consideradas perovskites “mãe” SrTiO₃, SrFeO₃, LaTiO₃, LaFeO₃, BiTiO₃ e BiFeO₃. Todos estes óxidos foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na secção 3.1.1. Para determinar a massa de reagentes a pesar, para proceder à síntese de cada uma destas perovskites, recorreu-se à estequiometria das suas reações de formação, apresentadas nas equações 3.1 a 3.6, na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Temperatura dos tratamentos térmicos realizados na síntese das peroveskites “mãe” e respectivas equações de síntese

Peroveskite	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Equação de síntese
SrTiO ₃	900	1200	$SrCO_3 + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3 + CO_2$ (3.1)
SrFeO ₃	900	1200	$2 SrCO_3 + Fe_2O_3 + 1/2 O_2 \rightarrow 2 SrFeO_3 + 2 CO_2$ (3.2)
LaTiO ₃	900	1200	$La_2O_3 + 2 TiO_2 \rightarrow 2 LaTiO_3 + 1/2 O_2$ (3.3)
LaFeO ₃	900	1200	$La_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2 LaFeO_3$ (3.4)
BiTiO ₃	750	750	$Bi_2O_3 + 2 TiO_2 \rightarrow 2 BiTiO_3 + 1/2 O_2$ (3.5)
BiFeO ₃	750	800	$Bi_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2 BiFeO_3$ (3.6)

Para todos os óxidos foram realizados dois tratamentos térmicos, cujas temperaturas se encontram enunciadas na Tabela 3.2. No procedimento de síntese das peroveskites que contêm bismuto, BiTiO₃ e BiFeO₃, foram aplicadas temperaturas de 750 °C e 800 °C, para evitar a fusão do óxido de bismuto (Bi₂O₃), cujo ponto de fusão se encontra no intervalo de temperatura de 812-824 °C.

3.1.1.2 Família (Sr,La)(Ti,Fe)O₃

A síntese de óxidos da família (Sr,La)(Ti,Fe)O₃ realizou-se através da substituição parcial do estrôncio nas peroveskites “mãe”, SrTiO₃ e SrFeO₃, com lantânio, dando origem às respectivas séries de peroveskites, Sr_{1-x}La_xTiO₃ (x = 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4) e Sr_{1-x}La_xFeO₃ (x = 0,05 e 0,1). Os compostos destas duas séries foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na secção 3.1.1. As massas dos reagentes a pesar, para a síntese de cada peroveskite, foram determinadas através da estequiometria das reações de síntese, apresentadas nas equações 3.7 a 3.12, na Tabela 3.3. Para todos os óxidos desta família foram realizados dois tratamentos térmicos, o primeiro a 900 °C e o segundo a 1200 °C.

Tabela 3.3 – Equações de síntese da família Sr_{1-x}La_xTi_{1-y}Fe_yO₃

Peroveskite	x	y	Equação de síntese
Sr _{0,9} La _{0,1} TiO ₃	0,1	0	$18 SrCO_3 + La_2O_3 + 20 TiO_2 \rightarrow 20 Sr_{0,9}La_{0,1}TiO_3 + 18 CO_2 + 1/2 O_2$ (3.7)
Sr _{0,8} La _{0,2} TiO ₃	0,2	0	$8 SrCO_3 + La_2O_3 + 10 TiO_2 \rightarrow 10 Sr_{0,8}La_{0,2}TiO_3 + 8 CO_2 + 1/2 O_2$ (3.8)
Sr _{0,7} La _{0,3} TiO ₃	0,3	0	$14 SrCO_3 + 3 La_2O_3 + 20 TiO_2 \rightarrow 20 Sr_{0,7}La_{0,3}TiO_3 + 14 CO_2 + 3/2 O_2$ (3.9)
Sr _{0,6} La _{0,4} TiO ₃	0,4	0	$6 SrCO_3 + 2 La_2O_3 + 10 TiO_2 \rightarrow 10 Sr_{0,6}La_{0,4}TiO_3 + 6 CO_2 + O_2$ (3.10)
Sr _{0,95} La _{0,05} FeO ₃	0,05	1	$38 SrCO_3 + La_2O_3 + 20 Fe_2O_3 + 9,5 O_2 \rightarrow 40 Sr_{0,95}La_{0,05}FeO_3 + 38 CO_2$ (3.11)
Sr _{0,9} La _{0,1} FeO ₃	0,1	1	$18 SrCO_3 + La_2O_3 + 10 Fe_2O_3 + 9/2 O_2 \rightarrow 20 Sr_{0,9}La_{0,1}FeO_3 + 18 CO_2$ (3.12)

3.1.1.3. Família (Sr,Bi)(Ti,Fe)O₃

Os óxidos metálicos do tipo perovskite, pertencentes à família (Sr,Bi)(Ti,Fe)O₃, foram obtidos através da substituição parcial dos cátions intervenientes. Os compostos sintetizados foram classificados como pertencentes a uma das seguintes séries:

- Sr_{1-x}Bi_xTiO₃ (x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2 e 0,3);
- Sr_{1-x}Bi_xFeO₃ (x = 0,05 e 0,1);
- SrTi_{1-y}Fe_yO₃ (y = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9);
- Sr_{1-x}Bi_xTi_{1-y}Fe_yO₃ (x = 0,05 e y = 0,1; x = 0,1 e y = 0,1).

Para a determinação das massas de reagentes a pesar, recorreu-se à estequiometria das reações de formação dos óxidos, apresentadas nas equações 3.13 a 3.27 (Tabela 3.4). Todos os óxidos foram sintetizados pelo método descrito na secção 3.1.1.

As temperaturas aplicadas nos tratamentos térmicos, das diferentes séries, foram escolhidas tendo em consideração os pontos de fusão dos reagentes envolvidos, as temperaturas aplicadas na preparação das “mães” correspondentes, e a progressão da síntese, observada pela realização de DRX intermédios.

Na síntese da série Sr_{1-x}Bi_xTiO₃, realizaram-se apenas dois tratamentos térmicos, ambos a 750 °C, devido ao uso do óxido de bismuto como reagente. Numa fase inicial, foi testada a aplicação das temperaturas de síntese da “mãe” correspondente (SrTiO₃, Tabela 3.2), tendo sido verificada uma fusão parcial do reagente, Bi₂O₃, no fundo da barquinha de alumina, após o primeiro tratamento térmico (T₁ = 900 °C). Esta fusão tornava-se mais evidente com o aumento da quantidade de bismuto. Tendo em consideração essas observações, realizaram-se dois tratamentos térmicos a 750 °C, após os quais se verificou a formação da fase do produto final, terminando assim o procedimento de síntese.

No caso das séries Sr_{1-x}Bi_xFeO₃ e Sr_{1-x}Bi_xTi_{1-y}Fe_yO₃ foi necessário aplicar temperaturas de 900 °C e 1200 °C como T₃ e T₄ ou T₂ e T₃, respetivamente, pois os tratamentos térmicos a 750 °C não foram suficientes para se verificar a formação da fase dos produtos. Confirmou-se, também por DRX, antes da aplicação destas temperaturas, que a fase correspondente ao Bi₂O₃ já não se encontrava presente nas amostras.

Relativamente à série SrTi_{1-y}Fe_yO₃, realizaram-se os dois tratamentos térmicos a 900 e 1200 °C (T₁ e T₂, respetivamente), sendo estas as temperaturas de síntese das duas “mães” correspondentes, SrTiO₃ e SrFeO₃ (Tabela 3.2).

Tabela 3.4 – Temperaturas dos tratamentos térmicos realizados na síntese da família $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e respectivas equações de síntese

Perovskite	x	y	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	Equação de síntese
$\text{Sr}_{0,97}\text{Bi}_{0,03}\text{TiO}_3$	0,03	0	750	750	-	-	$9,7 \text{ SrCO}_3 + 0,15 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ TiO}_2 \rightarrow 10 \text{ Sr}_{0,97}\text{Bi}_{0,03}\text{TiO}_3 + 9,7 \text{ CO}_2 + 0,075 \text{ O}_2$ (3.13)
$\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$	0,05	0	750	750	-	-	$9,5 \text{ SrCO}_3 + 1/4 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ TiO}_2 \rightarrow 10 \text{ Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3 + 9,5 \text{ CO}_2 + 1/8 \text{ O}_2$ (3.14)
$\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$	0,07	0	750	750	-	-	$9,3 \text{ SrCO}_3 + 0,35 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ TiO}_2 \rightarrow 10 \text{ Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3 + 9,3 \text{ CO}_2 + 0,175 \text{ O}_2$ (3.15)
$\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$	0,1	0	750	750	-	-	$18 \text{ SrCO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 20 \text{ TiO}_2 \rightarrow 20 \text{ Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3 + 18 \text{ CO}_2 + 1/2 \text{ O}_2$ (3.16)
$\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$	0,2	0	750	750	-	-	$8 \text{ SrCO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ TiO}_2 \rightarrow 10 \text{ Sr}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3 + 8 \text{ CO}_2 + 1/2 \text{ O}_2$ (3.17)
$\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$	0,3	0	750	750	-	-	$14 \text{ SrCO}_3 + 3 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 20 \text{ TiO}_2 \rightarrow 20 \text{ Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3 + 14 \text{ CO}_2 + 3/2 \text{ O}_2$ (3.18)
$\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{FeO}_3$	0,05	1	750	750	900	1200	$19 \text{ SrCO}_3 + 1/2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 4,75 \text{ O}_2 \rightarrow 20 \text{ Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{FeO}_3 + 19 \text{ CO}_2$ (3.19)
$\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$	0,1	1	750	750	900	1200	$18 \text{ SrCO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 9/2 \text{ O}_2 \rightarrow 20 \text{ Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3 + 18 \text{ CO}_2$ (3.20)
$\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	0	0,1	900	1200	-	-	$20 \text{ SrCO}_3 + 18 \text{ TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow 20 \text{ SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3 + 20 \text{ CO}_2$ (3.21)
$\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$	0	0,3	900	1200	-	-	$20 \text{ SrCO}_3 + 14 \text{ TiO}_2 + 3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow 20 \text{ SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3 + 20 \text{ CO}_2$ (3.22)
$\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	0	0,5	900	1200	-	-	$10 \text{ SrCO}_3 + 5 \text{ TiO}_2 + 5/2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 5/4 \text{ O}_2 \rightarrow 10 \text{ SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3 + 10 \text{ CO}_2$ (3.23)
$\text{SrTi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	0	0,7	900	1200	-	-	$20 \text{ SrCO}_3 + 6 \text{ TiO}_2 + 7 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 7/2 \text{ O}_2 \rightarrow 20 \text{ SrTi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3 + 20 \text{ CO}_2$ (3.24)
$\text{SrTi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$	0	0,9	900	1200	-	-	$20 \text{ SrCO}_3 + 2 \text{ TiO}_2 + 9 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 9/2 \text{ O}_2 \rightarrow 20 \text{ SrTi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3 + 20 \text{ CO}_2$ (3.25)
$\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	0,05	0,1	750	900	1200	-	$19 \text{ SrCO}_3 + 1/2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 18 \text{ TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/4 \text{ O}_2 \rightarrow 20 \text{ Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3 + 19 \text{ CO}_2$ (3.26)
$\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	0,1	0,1	750	900	1200	-	$18 \text{ SrCO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 18 \text{ TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 20 \text{ Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3 + 18 \text{ CO}_2$ (3.27)

3.1.1.4 Família (La,Bi)(Ti,Fe)O₃

Os óxidos metálicos do tipo perovskite, pertencentes à família (La,Bi)(Ti,Fe)O₃, foram obtidos através da substituição parcial dos cátions intervenientes. Os compostos sintetizados foram classificados como pertencentes a uma das duas séries:

- La_{1-x}Bi_xFeO₃ (x = 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 e 0,95)
- LaTi_{1-y}Fe_yO₃ (y = 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8)

Para determinar a massa de cada reagente, envolvido no processo de síntese de cada óxido, recorreu-se à estequiometria das reações de formação, apresentadas nas equações 3.28 a 3.38 (Tabela 3.5). Estas duas séries foram sintetizadas pelo método cerâmico descrito em 3.1.1.

Tabela 3.5 – Temperaturas dos tratamentos térmicos realizados na síntese da família La_{1-x}Bi_xTi_{1-y}Fe_yO₃ e respetivas equações de síntese

Perovskite	x	y	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Equação de síntese
La _{0,95} Bi _{0,05} FeO ₃	0,05	1	750	800	$19 \text{ La}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 20 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 40 \text{ La}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{FeO}_3$ (3.28)
La _{0,9} Bi _{0,1} FeO ₃	0,1	1	750	800	$9 \text{ La}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 20 \text{ La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ (3.29)
La _{0,7} Bi _{0,3} FeO ₃	0,3	1	750	800	$7 \text{ La}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 20 \text{ La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{FeO}_3$ (3.30)
La _{0,5} Bi _{0,5} FeO ₃	0,5	1	750	800	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{ La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$ (3.31)
La _{0,3} Bi _{0,7} FeO ₃	0,7	1	750	800	$3 \text{ La}_2\text{O}_3 + 7 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 20 \text{ La}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}\text{FeO}_3$ (3.32)
La _{0,1} Bi _{0,9} FeO ₃	0,9	1	750	800	$\text{La}_2\text{O}_3 + 9 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 10 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 20 \text{ La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{FeO}_3$ (3.33)
La _{0,05} Bi _{0,95} FeO ₃	0,95	1	750	800	$\text{La}_2\text{O}_3 + 19 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 20 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 40 \text{ La}_{0,05}\text{Bi}_{0,95}\text{FeO}_3$ (3.34)
LaTi _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	0	0,2	900	1200	$5 \text{ La}_2\text{O}_3 + 8 \text{ TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 10 \text{ LaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3 + 2 \text{ O}_2$ (3.35)
LaTi _{0,6} Fe _{0,4} O ₃	0	0,4	900	1200	$5 \text{ La}_2\text{O}_3 + 6 \text{ TiO}_2 + 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 10 \text{ LaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3 + 3/2 \text{ O}_2$ (3.36)
LaTi _{0,4} Fe _{0,6} O ₃	0	0,6	900	1200	$5 \text{ La}_2\text{O}_3 + 4 \text{ TiO}_2 + 3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 10 \text{ LaTi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3 + \text{O}_2$ (3.37)
LaTi _{0,2} Fe _{0,8} O ₃	0	0,8	900	1200	$5 \text{ La}_2\text{O}_3 + 2 \text{ TiO}_2 + 4 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 10 \text{ LaTi}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3 + 1/2 \text{ O}_2$ (3.38)

Como é possível verificar na Tabela 3.5, as temperaturas de síntese foram selecionadas de acordo com os reagentes intervenientes em cada síntese e aplicadas, uniformemente, em cada série. Sendo assim, para a síntese da série La_{1-x}Bi_xFeO₃, aplicaram-se as temperaturas de síntese utilizadas na síntese da “mãe” BiFeO₃. No caso da série LaTi_{1-y}Fe_yO₃ aplicaram-se as temperaturas de síntese das mães correspondentes, LaTiO₃ e LaFeO₃.

3.1.2 Métodos utilizados na caracterização de óxidos metálicos do tipo perovskite

Nesta secção descrevem-se as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural, morfológica, química e ótica dos óxidos metálicos do tipo perovskite, cujas sínteses se encontram descritas na secção 3.1.1.

3.1.2.1 Difração de raios X

Os pós sintetizados foram caracterizados estruturalmente através da técnica de difração de raios X.

Quando se faz incidir um feixe de raios X numa amostra cristalina, tal como os óxidos do tipo perovskite, os planos dos átomos presentes vão refletir parte da radiação, resultante da interação dos fótons emitidos com os eletrões da amostra. Esta amostra cristalina funciona como uma espécie de espelho semitransparente, sendo capaz de refletir alguma da radiação incidente, sendo a restante transmitida e consequentemente refletida por outros planos cristalinos. A reflexão ocorre devido ao facto de a distância entre os planos atômicos, $\sim 2\text{-}3\text{ \AA}$, ser da ordem de grandeza do comprimento de onda do feixe de raios X incidente ($1,5418\text{ \AA}$, emitido pelo Cu).

A lei de Bragg verifica-se quando os feixes refletidos se encontram em fase e interferem de forma construtiva. A ângulos de incidência diferentes do ângulo de Bragg (θ), os feixes refletidos não se encontram em fase e interferem destrutivamente. Esta lei relaciona a distância entre os planos atômicos da rede cristalina (d_{hkl}), o ângulo de incidência do feixe de raios-X (θ) e o comprimento de onda do feixe da radiação incidente (λ) através da equação 3.39, sendo n um valor inteiro que expressa a ordem de difração.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.39)$$

A aplicação da técnica de DRX permite a identificação qualitativa das fases cristalinas, presentes numa amostra, através da análise dos resultados obtidos, geralmente apresentados sob a forma de um diagrama com a intensidade da radiação difratada em função do ângulo de incidência. Cada fase cristalina possui um padrão de DRX característico, muitas vezes referido como “impressão digital”, permitindo a sua identificação, tendo em consideração as distâncias interplanares. Esta identificação foi realizada através da comparação dos valores das distâncias interplanares obtidas, experimentalmente, com os valores presentes nos ficheiros PDF (*Powder Diffraction File*), catalogados e publicados pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) (Anexo).

A análise por DRX permite também efetuar o controlo da reação de síntese das perovskites, com a monitorização da diminuição dos picos relativos às fases cristalinas dos reagentes, seguido do aparecimento e consequente aumento da fase relativa ao produto.

O tamanho médio dos cristalitos, d , das amostras analisadas foi calculado através da equação de Scherrer, equação 3.40, onde, d é o diâmetro médio do cristalito, k a constante de proporcionalidade

(0,9), λ o comprimento de onda da radiação incidente (1,5406 Å), β a largura do pico a meia altura e θ o ângulo do pico (ambos em radianos) Para este cálculo utilizou-se a largura a meia altura do pico de difração mais intenso da fase correspondente.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.40)$$

Os difratogramas de raios X foram obtidos através de um difratômetro de raios X da Rigaku, modelo DMAX III/C (plus APD Phillips v3.5B), a operar a 40 mA e 30 kW. O registo efetuou-se entre valores de 2θ de 10 e 90 °, a uma velocidade de varrimento de 1,2 °/min. A indexação dos picos de difração observados e o cálculo dos parâmetros de malha, para cada amostra sintetizada, foi realizada de acordo com os índices de Miller (hkl) e ângulos de Bragg da simetria correspondente, e recorrendo ao programa de indexação e refinamento UnitCell (Holland & Redfern, 1997).

3.1.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento

A caracterização morfológica dos óxidos sintetizados foi realizada através da técnica de microscopia eletrónica de varrimento. Esta técnica consiste no varrimento da superfície de uma amostra com um feixe de eletrões (acelerados a 5-50 keV), focado num pequeno ponto com diâmetro de 50-500 Å. As imagens são obtidas através da conversão dos sinais dos eletrões refletidos em mudanças de brilho. Como se trata de uma análise superficial, fatores como a espessura da amostra não influenciam a análise. No entanto, na maioria dos casos é necessário revestir a superfície da amostra com uma camada fina de metal (por ex. ouro) ou grafite, para evitar o “build-up” de carga.

A técnica de MEV abrange um intervalo de ampliações, aproximadamente, entre o limite inferior de resolução da microscopia ótica e o limite superior da microscopia eletrónica de transmissão. Complementa a microscopia ótica no estudo da morfologia de amostras sólidas, permitindo uma melhor visualização da textura, tamanho de grão, topografia e outros detalhes superficiais, incluindo defeitos.

As micrografias dos pós sintetizados foram obtidas recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi, modelo S2700, a operar a 20 keV. A superfície das amostras foi, previamente, revestida com uma camada fina de ouro.

3.1.2.3 Espectroscopia de dispersão de raios X

A caracterização química foi realizada através da técnica de espectroscopia de dispersão de raios X, que consiste na interação de um feixe de eletrões acelerados com a superfície de uma amostra. A energia do feixe é responsável pela remoção de alguns eletrões das camadas mais internas dos átomos que compõem a amostra, sendo esta “lacuna” prontamente preenchida por outros eletrões das camadas externas. A este preenchimento está associada a libertação de energia, sob forma de fótons de raios X, característica do elemento correspondente. Através da análise do espectro de emissão do ponto ou área da amostra bombardeada pelo feixe de eletrões, é possível identificar os elementos presentes, embora seja menos sensível para elementos mais leves. Esta técnica permite realizar uma

análise semiquantitativa da quantidade relativa dos elementos na amostra, com um limite de detecção de 1000-3000 ppm (~10 % (m/m)).

As análises de EDX foram realizadas num microscópio eletrônico de varrimento Hitachi S-3400N equipado com um detetor Bruker Quantax 400. Os resultados foram obtidos através do software Esprit 1.9.

3.1.2.4 Espectroscopia de refletância difusa

A caracterização ótica dos pós sintetizados foi realizada através da técnica de espectroscopia de refletância difusa. Quando se faz incidir um feixe de radiação numa amostra de pós, esta poderá ser refletida numa só direção, reflexão especular, ou em várias direções, refletância difusa. Tendo em consideração a elevada variedade de formas dos grãos que compõem uma amostra, a radiação incidente poderá penetrar a amostra e dispersar devido a reflexões internas na superfície dos pós. A radiação difusa refletida, pela amostra de pó, pode ser detetada e convertida num espectro de refletância em função do comprimento de onda da radiação incidente. Através destes espectros de refletância é possível estimar a energia da banda de gap (E_g) das amostras analisadas, pela aplicação da função de Kubelka-Munk (equação 3.41), onde R é a refletância, K o coeficiente de absorção e S o coeficiente de dispersão (Nunes et al. 2020).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (3.41)$$

Para a determinação do valor da energia da banda de gap, recorreu-se à representação gráfica, em função de $h\nu$, do quadrado do produto da função $F(R)$ por $h\nu$, $(F(R) \times h\nu)^2$, onde h é a constante de Plank, ν a frequência da radiação ($\nu = c/\lambda$, em que c é velocidade da luz e λ o comprimento de onda da radiação incidente) e $h\nu$ a energia do fóton incidente. O valor de E_g é obtido através da extrapolação da parte linear da curva para o eixo das abcissas.

Os espectros de refletância difusa foram obtidos recorrendo a um espectrofotómetro FLEX STD UV-Vis-NIR da SARSPEC, equipado com uma fenda de 25 μm e com uma resolução espectral de 1,7 nm, um detetor linha de 2048 pixéis no intervalo 185-1100 nm, uma fonte de luz, a operar no espectro UV-Vis-NIR (Deuterium Tungsten High Power), e uma sonda de refletância de fibra ótica SMA-905. Todos os dados foram adquiridos através do software dedicado LightScan 2.0.

A análise colorimétrica foi também realizada, recorrendo ao mesmo equipamento e software. Através deste, foi obtida uma representação da cor das amostras no espaço de cor CIELAB 1976. Este espaço de cor CIELAB 1976 foi estabelecido pelo *International Commission on Illumination* (CIE) (CIE 1986), e está esquematicamente representado na Figura 3.2, e representa um espaço de distribuição cromática bastante uniforme. Cada cor é definida por três valores/parâmetros: L^* que representa a sua luminosidade, e a^* e b^* , as coordenadas de cromaticidade (Wyszecki & Stiles 1982). A coordenada a^* corresponde à cor no eixo xx' , sendo vermelho para $a^* > 0$ e verde para $a^* < 0$; a coordenada b^* corresponde à cor no eixo dos yy' , e varia de amarelo, para $b^* > 0$, a azul, para $b^* < 0$.

Neste espaço de cor podem ainda ser definidos outros parâmetros, nomeadamente a tonalidade $h = \tan^{-1}(b^*/a^*)$ expressa em graus, e a cromaticidade, ou saturação, $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$. Quando se trabalha com cor é usual expressar um parâmetro associado à diferença de cor entre duas amostras e que representa a distância Euclidiana entre essas duas cores. Em geral, esta distância é designada por erro cromático ΔE_{ab}^* , ou erro de cor, e que é representado por:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (3.42)$$

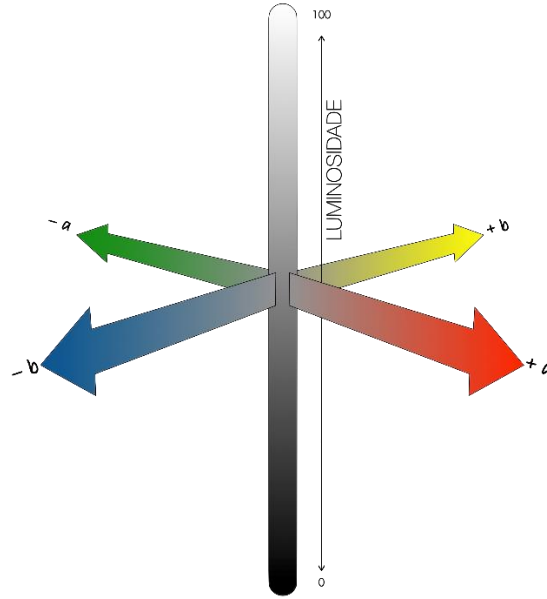


Figura 3.2 – Espaço de cor CIELAB 1976

Em termos da perceção de diferenças de cor pelo olho humano não existe consenso na comunidade científica de qual o valor de ΔE_{ab}^* a partir do qual é possível identificar uma diferença de cor entre dois objetos. Há autores que defendem que para valores de $\Delta E_{ab}^* \geq 2,0$ a diferença de cor é perceptível pelo olho humano enquanto outros autores defendem que este valor terá de ser maior que 3, ou até maior que 4 (Gómez-Polo et al. 2000, Aldaba et al. 2006). A justificação para esta variabilidade está relacionada com o facto de o olho humano, em termos biológicos ser diferente de indivíduo para indivíduo, o que significa que dois indivíduos não percebem as cores da mesma maneira, em particular se as cores forem pouco saturadas, valores de C^* baixos, e também se as cores tiverem uma baixa luminosidade, L^* (Wyszecki & Stiles 1982).

3.2 Resultados e Discussão

Neste subcapítulo, são apresentados e analisados os resultados da caracterização estrutural, morfológica, química e ótica dos óxidos metálicos do tipo perovskite sintetizados, pertencentes às famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃.

O cálculo do fator de tolerância de Goldschmidt, t , foi realizado, para todas as amostras sintetizadas, recorrendo à equação 2.2. Os valores dos raios iônicos intervenientes, apresentados na Tabela 3.6, formam retirados das tabelas de Shannon-Prewitt (Shannon 1976), tendo em consideração as coordenações XII, VI e VI dos iões presentes nas respetivas posições A, B e O. Relativamente ao cálculo de t para perovskites com bismuto na posição A, não se encontram tabelados valores de raios iônicos para uma coordenação XII. Para estes casos foram utilizados os valores para a coordenação VIII, que corresponde à maior coordenação tabelada, imediatamente abaixo de XII, para o catião Bi³⁺ (Silveira et al. 2010).

Para os óxidos tipo perovskite onde se encontra mais do que um elemento na posição A ou B, o valor do r_A ou r_B foi calculado através da média aritmética ponderada dos raios dos catiões intervenientes. Na realização deste cálculo, admitiu-se que os iões intervenientes se encontram sempre nos estados de oxidação indicados, e que, na substituição parcial dos catiões, os elementos se vão difundir para a posição A ou B, de acordo com o esperado. Contudo, estas duas afirmações podem não se verificar para todos os óxidos sintetizados, podendo ocorrer alterações de estados de oxidação, deformações significativas da estrutura ideal da perovskite e o mesmo elemento estar presente nas duas posições.

Tabela 3.6 – Valores dos raios iônicos dos elementos intervenientes na síntese das famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃

Posição	Ião	Coordenação	r / nm
A	Sr ²⁺	XII	0,144
		VIII	0,126
	La ³⁺	XII	0,136
		VIII	0,116
	Bi ³⁺	VIII	0,117
B	Ti ⁴⁺	VI	0,0605
	Fe ³⁺	VI	0,0645
O	O ²⁻	VI	0,140

A evolução das sínteses, por via sólida, foi seguida através de análises de DRX após cada tratamento térmico realizado. Ao longo de cada síntese foi possível verificar, de uma forma geral, o desaparecimento das fases pertencentes aos reagentes, a formação e, consequente, melhoria na definição da fase da perovskite correspondente, através de uma visível diminuição da largura das bases dos picos de difração e do “ruído” da linha de base. Para todas as amostras foi detetada uma fase única ou predominante (para amostras que apresentaram mais que uma fase no difratograma de raios X final) pertencente à estrutura da perovskite correspondente.

3.2.1 Perovskites “mãe”

Nesta secção, são apresentados e discutidos os resultados da síntese e caracterização estrutural, morfológica, química e ótica das perovskites “mãe”: SrTiO_3 , SrFeO_3 , LaTiO_3 , LaFeO_3 , BiTiO_3 e BiFeO_3 .

3.2.1.1 SrTiO_3

A perovskite “mãe” SrTiO_3 foi sintetizada com um rendimento $> 99\%$. O valor de t obtido foi de 1,002, apontando para a formação de uma estrutura cúbica ideal e uma proporção quase perfeita entre o comprimento das ligações A-O e B-O.

(i) Caracterização estrutural

O valor calculado para o diâmetro médio do cristalito foi de 78 nm.

Na Figura 3.3 encontra-se o difratograma de raios X correspondente à amostra final do SrTiO_3 .

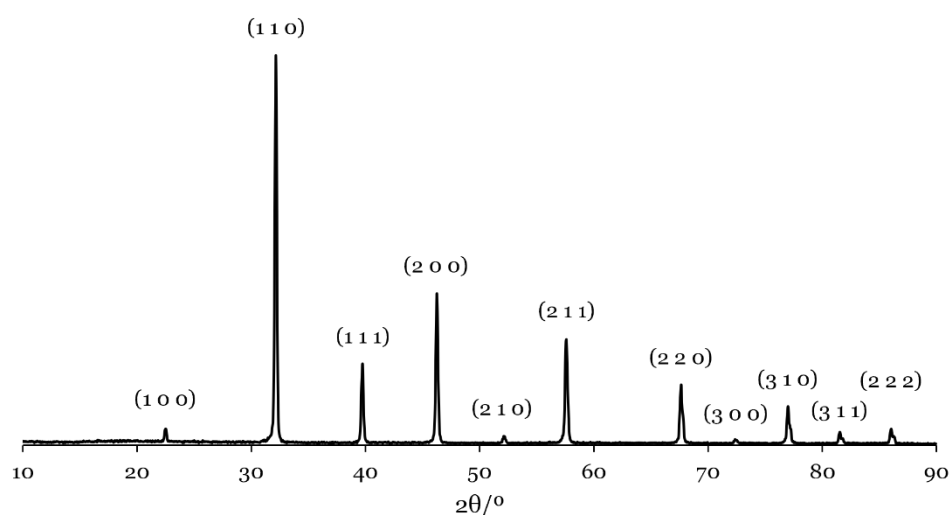


Figura 3.3 – Difratograma de raios X da amostra de SrTiO_3

Neste difratograma é possível identificar a presença de uma fase única pertencente à simetria cúbica da perovskite SrTiO_3 , grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#35-0734) (Anexo). A indexação dos picos de difração observados para o SrTiO_3 foi realizada de acordo com esta simetria cúbica, e encontra-se na Tabela I.1, no apêndice I, juntamente com os valores de 2θ observados e calculados e as intensidades relativas observadas. O valor calculado para o parâmetro de malha, a , foi de 0,3915 nm ($V = 0,06001 \text{ nm}^3$), encontrando-se este valor muito próximo do teórico, $a = 0,3905 \text{ nm}$ ($V = 0,05955 \text{ nm}^3$) (Anexo).

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.4 encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós de SrTiO_3 , onde é possível verificar o aspeto homogêneo da amostra e a sua tendência para formar aglomerados, sendo difícil observar partículas totalmente isoladas. Na Figura 3.4 (b), ampliação de 20000 $\times$, identifica-se a presença de alguns grãos com arestas definidas, e é possível estimar um tamanho médio de grão de ~ 250 nm.

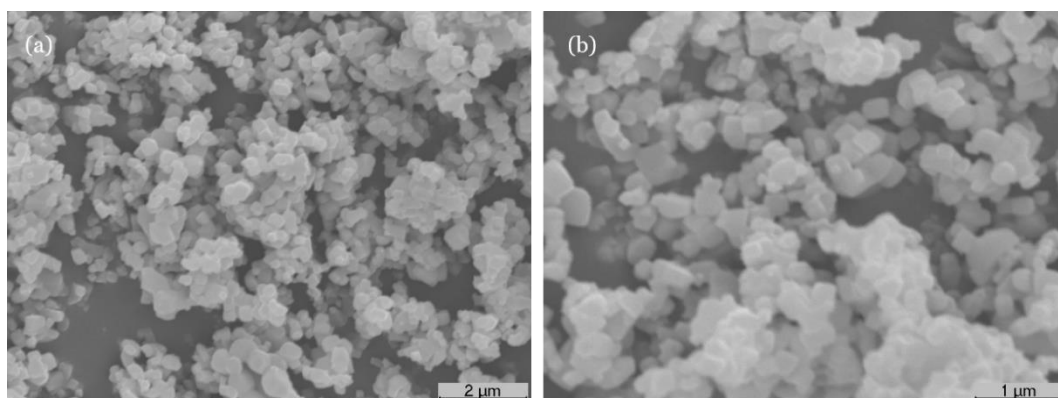


Figura 3.4 – Micrografias dos pós de SrTiO_3 com ampliações de (a) 10000 $\times$ (b) 20000 $\times$

(iii) Caracterização química

A análise química da amostra foi realizada por EDX, sendo possível obter um valor da percentagem relativa de cada elemento. Através destes valores foi possível calcular a razão entre os catiões Sr/Ti, 1,036, encontrando-se este valor muito próximo do valor da razão teórica, 1,0.

(iv) Caracterização ótica

Na Figura 3.5 (a) encontra-se o espectro de refletância difusa obtido para os pós da perovskite SrTiO_3 . Após a aplicação da função de Kubelka-Munk (equação 3.41), foi possível representar o valor de $(F_{KM} h\nu)^2$ em função de $h\nu$ (Figura 3.5 (b)) e, através da extrapolação da parte linear da curva, determinar a E_g de 3,43 eV do óxido. Este valor encontra-se concordante com os valores descritos na literatura (Tonda et al. 2014, Wang et al. 2015).

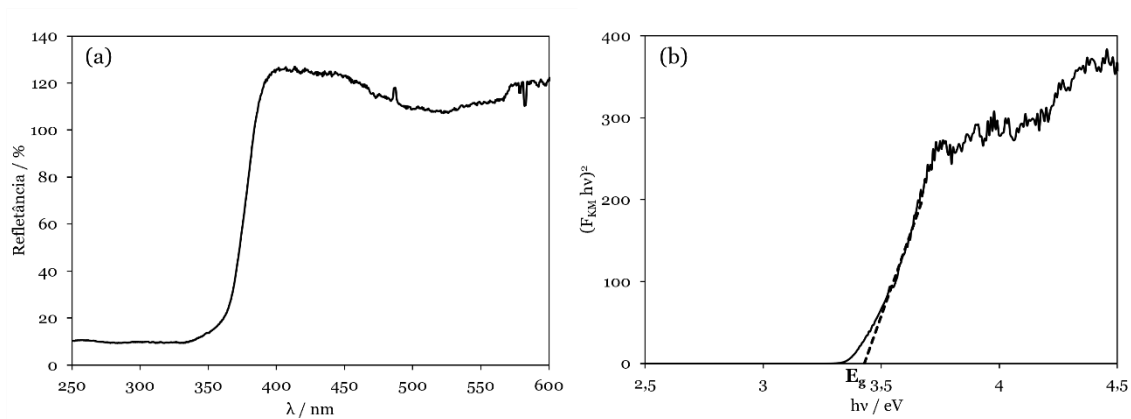


Figura 3.5 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do SrTiO_3

O pó obtido possui coloração branca, exemplificada na Tabela 3.7, juntamente com os valores da luminosidade (L^*), das coordenadas de cromaticidade (a^* e b^*) e os parâmetros de cromaticidade (C^*) e tonalidade (h).

Tabela 3.7 – Representação da cor da perovskite SrTiO_3 , e respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h

Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	$h / ^\circ$
	105,145	6,018	-3,696	7,063	-31,556

3.2.1.2 SrFeO_3

A perovskite “mãe” SrFeO_3 foi sintetizada com um rendimento $> 98\%$. O fator de tolerância, t , calculado foi de 0,982, encontrando-se dentro do intervalo de tolerância para a formação da estrutura tipo perovskite.

(i) Caracterização estrutural

O valor calculado para o diâmetro médio do cristalito foi 73 nm.

Na Figura 3.6 encontra-se o difratograma correspondente à amostra final do SrFeO_3 .

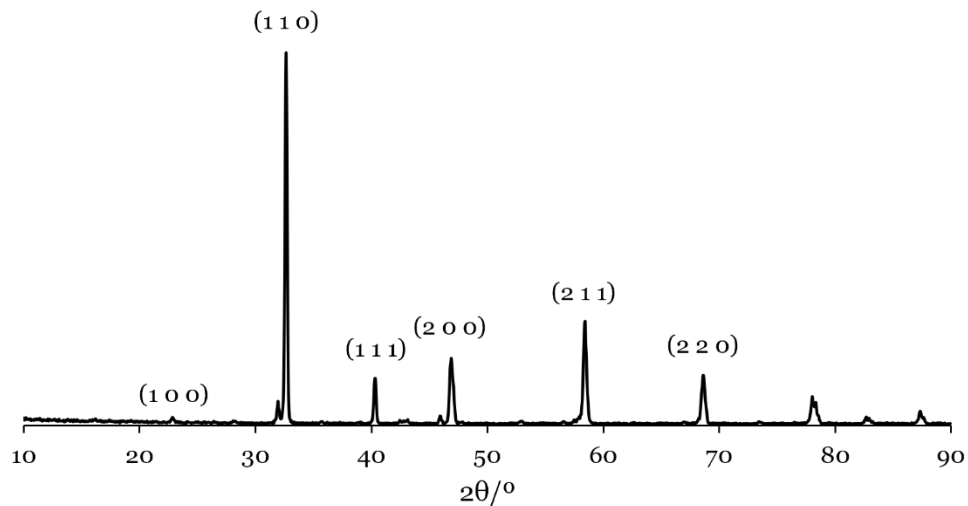


Figura 3.6 – Difratoograma de raios X da amostra de SrFeO_3

Neste difratograma é possível identificar a presença de uma fase predominante pertencente à simetria cúbica da perovskite SrFeO_3 , grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#34-0638) (Anexo). A indexação dos picos de difração observados para o SrFeO_3 foi realizada de acordo com os índices de Miller e ângulos de Bragg correspondentes a esta simetria cúbica, e encontra-se na Tabela I.2, no apêndice I. O valor calculado para o parâmetro de malha, a , foi de 0,3867 nm ($V = 0,05784 \text{ nm}^3$), sendo este muito semelhante ao teórico, $a = 0,386 \text{ nm}$ ($V = 0,05751 \text{ nm}^3$) (Anexo).

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.7, encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós de SrFeO_3 , sendo possível verificar o seu aspeto heterogêneo. Esta amostra é composta por grãos de diferentes morfologias e tamanhos irregulares que podem atingir as dezenas de μm , observando-se a sua tendência para formarem aglomerados.

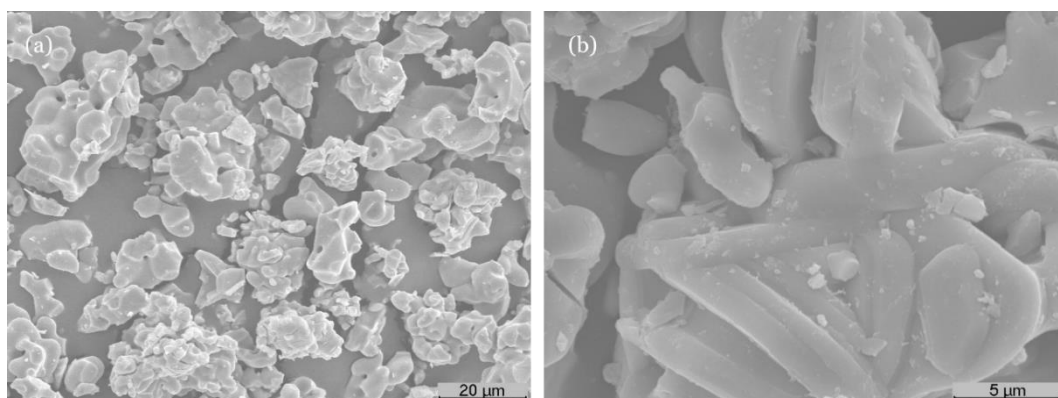


Figura 3.7 – Micrografias dos pós de SrFeO_3 com ampliações de (a) 1000 $\times$ (b) 5000 $\times$

(iii) Caracterização química

A análise química da amostra demonstrou a presença de uma razão entre os cátions Sr/Fe de 1,173, encontrando-se este valor próximo do valor teórico de 1,0. Este resultado é aceitável tendo em consideração que se trata de uma técnica semiquantitativa, e que existe um erro associado à determinação das massas relativas de elementos com massas atômicas mais baixas, podendo interferir nos resultados.

(iv) Caracterização ótica

A E_g para a amostra de SrFeO_3 foi calculada de forma semelhante ao descrito na secção 3.2.1.1, encontrando-se o respetivo espectro de refletância difusa e a determinação da E_g na Figura II.1, no apêndice II. O valor obtido, 3,37 eV (Tabela 3.8), encontra-se no intervalo de valores de E_g reportados na literatura para esta perovskite, 1,80 eV a 3,75 eV (Ghaffari et al. 2012a, Srilakshmi et al. 2015, Tummino et al. 2017).

O pó obtido apresenta uma coloração cinzenta, exemplificado na Tabela 3.8, juntamente com os parâmetros que representam a cor.

Tabela 3.8 – Valor da E_g e representação da cor da perovskite SrFeO_3 , e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e $h / ^\circ$

E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	$h / ^\circ$
3,37		45,488	-0,586	-3,455	3,505	80,374

3.2.1.3 LaTiO_3 - $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

A perovskite “mãe” LaTiO_3 foi sintetizada com um rendimento > 92%. O fator de tolerância calculado foi de 0,973, encontrando-se este valor dentro do intervalo de tolerância para a formação da estrutura tipo perovskite.

(i) Caracterização estrutural

O valor calculado para o diâmetro médio do cristalito foi 79 nm.

Na Figura 3.8 encontra-se o difratograma obtido para a amostra final.

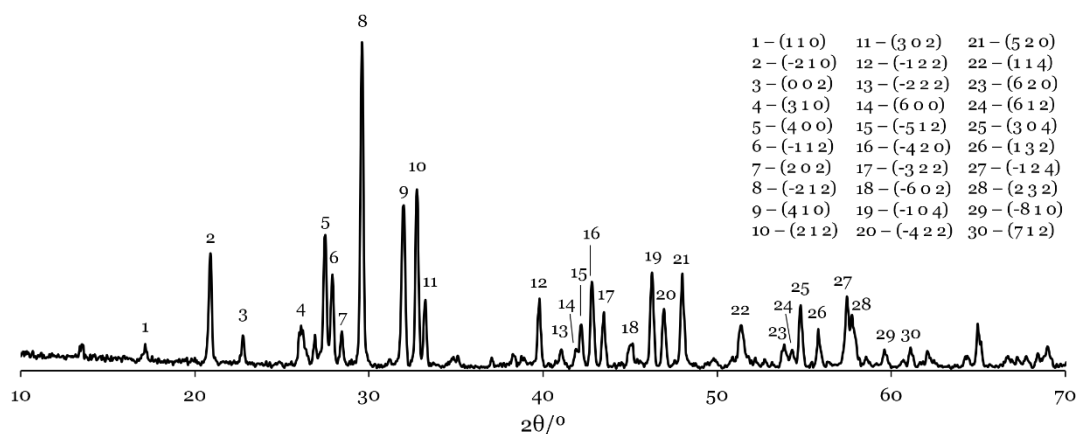


Figura 3.8 – Difratoograma de raios X da amostra de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Através da análise deste difratograma foi possível identificar uma fase predominante como pertencente à simetria monoclinica da perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, grupo espacial $P2_1/*$ (PDF#28-0517) (Anexo), alternativamente à simetria cúbica esperada da perovskite LaTiO_3 , grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#75-0267) (Anexo). A formação de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pode estar associada ao facto de a síntese por via sólida ter sido realizada num forno tubular sem atmosfera controlada, ou seja, exposto ao ar, numa atmosfera oxidante, onde o ião Ti^{4+} será mais estável que o Ti^{3+} e a neutralidade será obtida pela introdução de mais iões oxigénio (O^{2-}) na estrutura. Esta compensação de carga irá resultar na obtenção de um composto rico em oxigénio, $\text{LaTiO}_{3.5}$, ou seja, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, em vez do LaTiO_3 esperado (Gao et al. 2014). Sendo assim, esta perovskite “mãe” será referida como $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ no restante texto.

A indexação das riscas de difração observadas foi realizada de acordo com os índices de Miller e ângulos de Bragg correspondentes a esta simetria monoclinica e encontra-se na Tabela I.3, no apêndice I. Os valores calculados para os parâmetros de malha a , b e c foram de 1,3061 nm, 0,5572 nm e 0,7848 nm, respetivamente ($V = 0,56459 \text{ nm}^3$), e o ângulo β foi $98,66^\circ$. Estes valores são muito semelhantes aos teóricos: $a = 1,3015 \text{ nm}$, $b = 0,5546 \text{ nm}$, $c = 0,7817 \text{ nm}$ e $\beta = 98,64^\circ$ ($V = 0,55780 \text{ nm}^3$) (Anexo).

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.9, encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Esta amostra possui um aspeto heterogéneo, sendo constituída por grãos de diferentes morfologias e dimensões, com tendência a formar aglomerados. Os grãos observados apresentam um aspeto esferoide, podendo atingir dimensões $\geq 1 \mu\text{m}$.

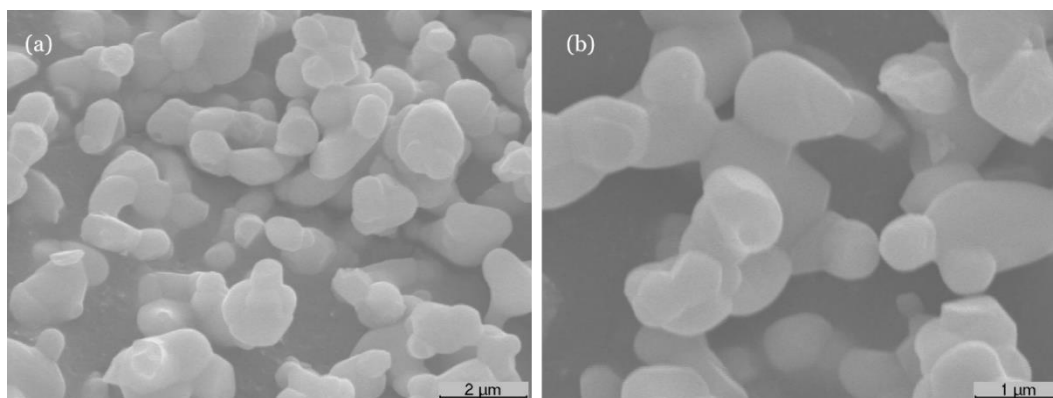


Figura 3.9 – Micrografias dos pós de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com ampliações de (a) 10000× (b) 20000×

(iii) Caracterização química

A análise elementar da amostra resultou na determinação de uma razão entre os cátions La/Ti de 0,686, encontrando-se este valor afastado do teórico de 1,0. Esta discrepância, entre o valor teórico e o experimental, poderá estar relacionada com o facto de termos dois elementos com massas atômicas bastante diferentes ($M(\text{La}) = 138,9055 \text{ g mol}^{-1}$ e $M(\text{Ti}) = 47,867 \text{ g mol}^{-1}$) e do erro associado à determinação da massa relativa dos elementos mais leves ser maior.

(iv) Caracterização ótica

O espectro de refletância difusa e a determinação da E_g para a amostra de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ encontram-se na Figura II.2, no apêndice II. O valor obtido, 3,97 eV, é semelhante ao reportado por Leroy et al. (2020), que após submeter o $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a uma temperatura de calcinação igual à aplicada neste trabalho (1200 °C), durante 10 horas, obteve uma perovskite com uma E_g de 3,99 eV.

O pó obtido apresenta uma coloração branca, exemplificado na Tabela 3.9, juntamente com os parâmetros da cor, correspondentes.

Tabela 3.9 – Valor da E_g e representação da cor da perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h

E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	$h / ^\circ$
3,97	Color	107,463	3,923	4,813	6,209	50,812

3.2.1.4 LaFeO_3

A perovskite “mãe” LaFeO_3 foi sintetizada com um rendimento > 90%. O fator de tolerância, t , calculado foi de 0,954, encontrando-se dentro do intervalo de tolerância para a formação da estrutura tipo perovskite.

(i) Caracterização estrutural

O valor calculado para o diâmetro médio do cristalito foi 87 nm.

Na Figura 3.10 encontra-se o difratograma correspondente à amostra final de LaFeO_3 .

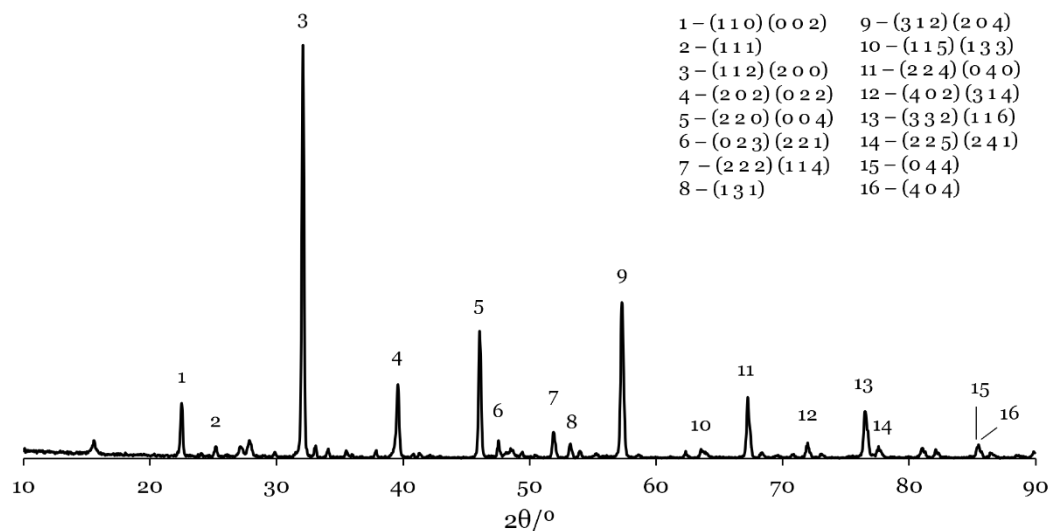


Figura 3.10 – Difratograma de raios X da amostra de LaFeO_3

Neste difratograma é possível identificar a presença de uma fase predominante pertencente à simetria ortorrômbica da perovskite LaFeO_3 , grupo espacial $Pbnm$ (PDF#74-2203) (Anexo). A indexação dos picos de difração observados para o LaFeO_3 foi realizada de acordo com os índices de Miller e ângulos de Bragg correspondentes a esta simetria ortorrômbica, e encontra-se na Tabela I.4, no apêndice I. Os valores calculados para os parâmetros de malha a , b e c foram de 0,5561 nm, 0,5568 nm e 0,7872 nm, respetivamente ($V = 0,24372 \text{ nm}^3$), sendo estes muito semelhantes aos valores teóricos de $a = 0,5553 \text{ nm}$, $b = 0,5563 \text{ nm}$ e $c = 0,7867 \text{ nm}$ ($V = 0,24302 \text{ nm}^3$) (Anexo).

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.11, encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós de LaFeO_3 , onde é possível observar o seu aspeto heterogêneo. A amostra é composta por aglomerados de grãos de diferentes morfologias, e dimensões que atingem desde a ordem de grandeza das centenas de nm, a valores superiores a 2 μm .

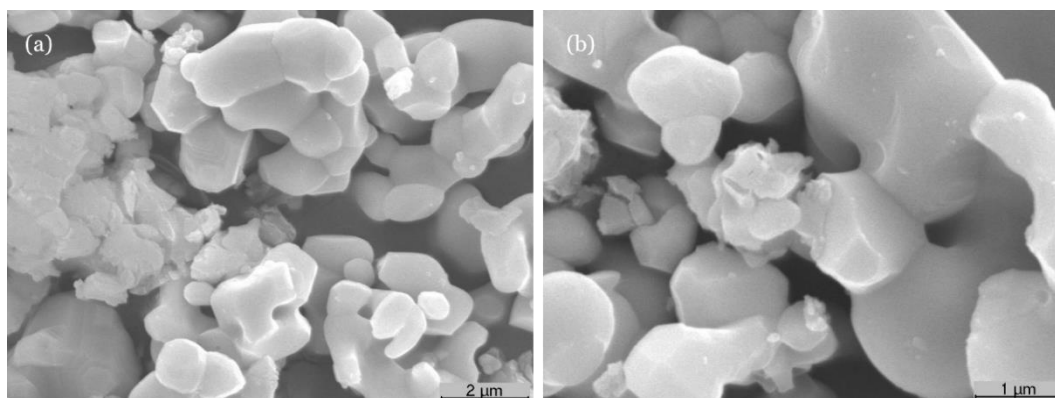


Figura 3.11 – Micrografias dos pós de LaFeO_3 com ampliações de (a) 10000× (b) 20000×

(iii) Caracterização química

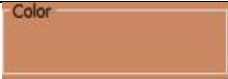
A análise química da amostra demonstrou a presença de uma razão entre os cátions La/Fe de 1,211, encontrando-se, relativamente, próximo do valor teórico de 1,0, tendo em consideração as limitações da técnica e a diferença entre a massa atômica dos dois elementos ($M(\text{La}) = 138,9055 \text{ g mol}^{-1}$ e $M(\text{Fe}) = 55,845 \text{ g mol}^{-1}$).

(iv) Caracterização ótica

O espectro de refletância difusa e a determinação da E_g para a amostra de LaFeO_3 encontram-se na Figura II.3, no apêndice II. O valor obtido, 2,20 eV, está entre os limites do intervalo de valores presentes na literatura para esta perovskite, 2,07 eV a 2,50 eV (Tijare et al. 2012, Ismael & Wark 2019).

O pó obtido apresenta uma coloração acastanhada, exemplificada na Tabela 3.10, juntamente com os valores dos parâmetros que representam a cor.

Tabela 3.10– Valor da E_g e representação da cor da perovskite LaFeO_3 , e respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h

E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	$h / ^\circ$
2,20		62,852	21,855	30,225	37,299	54,130

3.2.1.5 BiTiO_3 – $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

A perovskite “mãe” BiTiO_3 foi sintetizada com um rendimento > 99%. O fator de tolerância, t , calculado foi de 0,906, encontrando-se dentro do intervalo de tolerância para a formação da estrutura tipo perovskite. No entanto, a aproximação deste parâmetro a 0,9 indica a possibilidade da ocorrência de distorções na estrutura devido às dimensões reduzidas do cátion na posição A ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 0,117 \text{ nm}$).

(i) Caracterização estrutural

O valor calculado para o diâmetro médio do cristalito foi de 48 nm.

Na Figura 3.12 encontra-se o difratograma correspondente à amostra final.

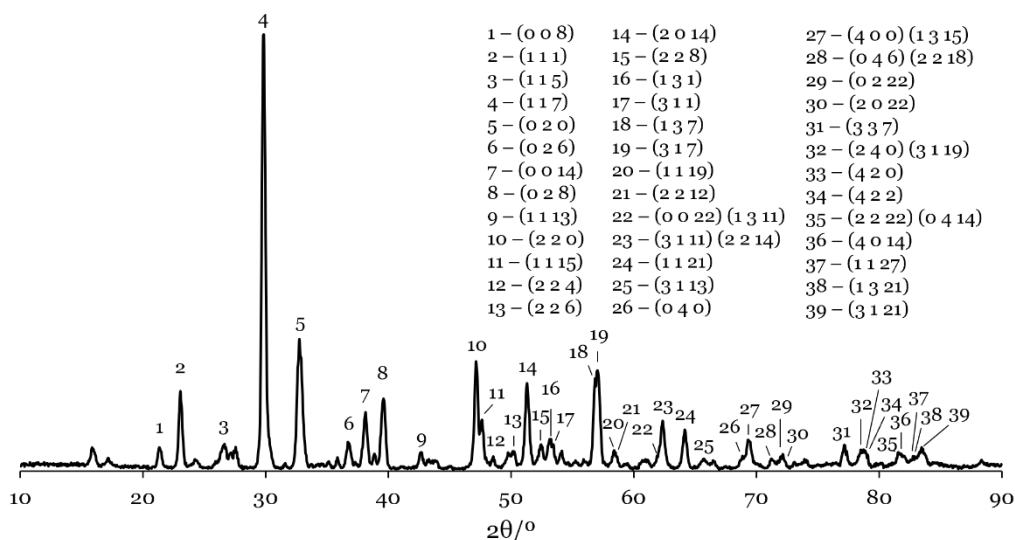


Figura 3.12 – Difratograma de raios X da amostra $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Através da análise do difratograma final foi possível identificar uma fase predominante, pertencente à simetria ortorrômbica do óxido $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, grupo espacial $Fmmm$ (PDF#73-2181) (Anexo). Esta fase pertence à classe das perovskites, família Aurivillius, com fórmula geral $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$, composta pelo empilhamento sucessivo de uma tripla camada de octaedros TiO_6 (estrutura tipo perovskite) e uma camada de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (estrutura do tipo fluorite), ao longo do eixo c (Yao et al. 2004). A indexação foi realizada de acordo com os índices de Miller e ângulos de Bragg correspondentes a esta simetria ortorrômbica e os resultados encontram-se na Tabela I.5, no apêndice I. Os valores obtidos para os parâmetros de malha a , b e c foram de 0,5422 nm, 0,5456 nm e 3,2897 nm ($V = 0,97313 \text{ nm}^3$). Estes valores são semelhantes aos teóricos: $a = 0,5410 \text{ nm}$, $b = 0,5448 \text{ nm}$ e $c = 3,2840 \text{ nm}$ ($V = 0,96792 \text{ nm}^3$) (Anexo). Sendo assim, esta “mãe” será referida como $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ no restante texto.

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.13 encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, sendo possível identificar o aspeto heterogêneo do grão e a tendência destes para se aglomerarem. Esta amostra apresenta uma morfologia irregular, com grãos de dimensões $\leq 1 \mu\text{m}$.

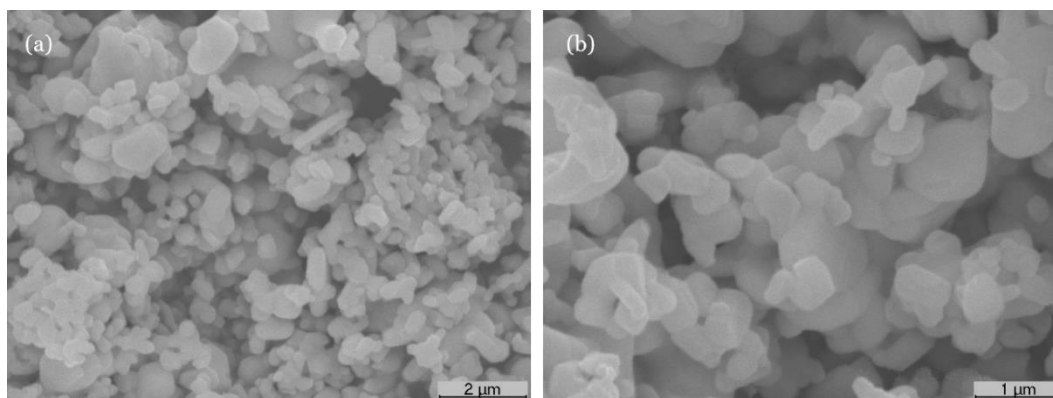


Figura 3.13 – Micrografias dos pós de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ com ampliações de (a) 10000× (b) 20000×

(iii) Caracterização química

A análise química da amostra resultou na determinação de uma razão entre os cátions Bi/Ti de 0,684, encontrando-se este valor afastado do teórico de 1,0. Este afastamento está relacionado com o facto de a perovskite em questão possuir dois elementos com massas atômicas, substancialmente diferentes ($M(\text{Bi}) = 208,98038 \text{ g mol}^{-1}$ e $M(\text{Ti}) = 47,867 \text{ g mol}^{-1}$) e o erro associado à determinação da massa relativa dos elementos presentes. Também é de salientar que os valores das massas pesadas foram determinados com o objetivo de sintetizar a perovskite BiTiO_3 , com uma proporção Bi/Ti teórica de 1,0, e não o óxido $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, o que poderá ter influenciado estes resultados.

(iv) Caracterização ótica

O espectro de refletância difusa e a determinação da E_g para a amostra de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ encontram-se na Figura II.4, no apêndice II. O valor obtido, 3,30 eV (Tabela 3.11), encontra-se em concordância com o reportado por Chen et al. (2016), que após sintetizarem uma amostra de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, por via sólida (800 °C, 3 horas), determinaram uma E_g de 3,32 eV.

O pó obtido apresenta uma coloração rosa-clara, exemplificado na Tabela 3.11, juntamente com os valores dos parâmetros que representam a cor.

Tabela 3.11 - Valor da E_g e representação da cor da perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h°

E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
3,30		98,067	6,008	2,631	6,559	23,651

3.2.1.6 BiFeO_3

A perovskite “mãe” BiFeO_3 foi sintetizada com um rendimento > 98%. O fator de tolerância, t , calculado foi de 0,889, encontrando-se dentro do intervalo de tolerância para a formação da

estrutura tipo perovskite. No entanto, este valor encontra-se entre $0,85 < t < 0,90$ onde diferentes distorções estruturais podem ocorrer devido ao facto do catião A (Bi^{3+}) possuir dimensões inferiores ao interstício que ocupa. Nestes casos, podem verificar-se inclinações e rotações nos octaedros BO_6 , resultando numa perda da linearidade da ligação B-O-B no sentido de ajustar o interstício para acomodar um catião de menores dimensões.

(i) Caracterização estrutural

O valor calculado para o diâmetro médio do cristalito foi de 73 nm.

Na Figura 3.14 encontra-se o difratograma correspondente à amostra final de BiFeO_3 .

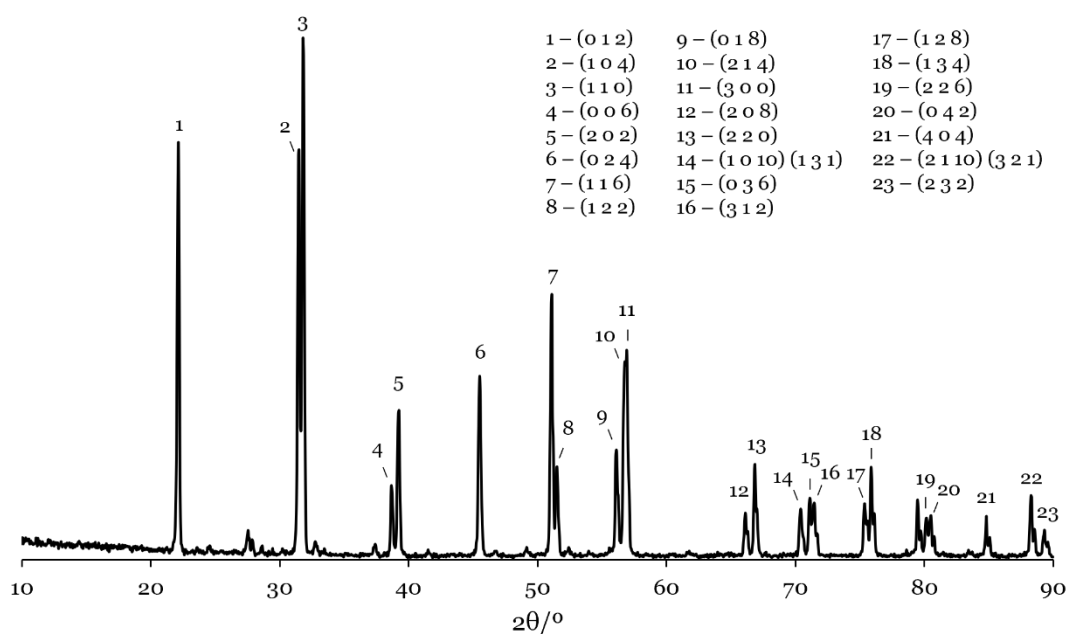


Figura 3.14 – Difratograma de raios X da amostra BiFeO_3

Neste difratograma é possível identificar a presença de uma fase predominante pertencente à simetria romboédrica da perovskite BiFeO_3 , grupo $R3c$ (PDF#86-1518) (Anexo). Os resultados da indexação dos picos do difratograma da amostra, com base na simetria romboédrica correspondente, encontram-se na Tabela I.6, apêndice I. Os valores calculados para os parâmetros de malha a e c foram de 0,5591 nm e 1,3915 nm respetivamente ($V = 0,37670 \text{ nm}^3$), encontrando-se muito próximos dos valores teóricos de $a = 0,5578 \text{ nm}$ e $c = 1,3862 \text{ nm}$ ($V = 0,37344 \text{ nm}^3$) (Anexo).

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.15 encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós de BiFeO_3 , onde é possível observar a presença de grãos de diferentes morfologias e tamanhos, podendo atingir dimensões

superiores a 5 μm . Adicionalmente, devido à irregularidade morfológica observada e à tendência destes pós para se aglomerarem, não se consegue distinguir, com precisão, grãos individuais.

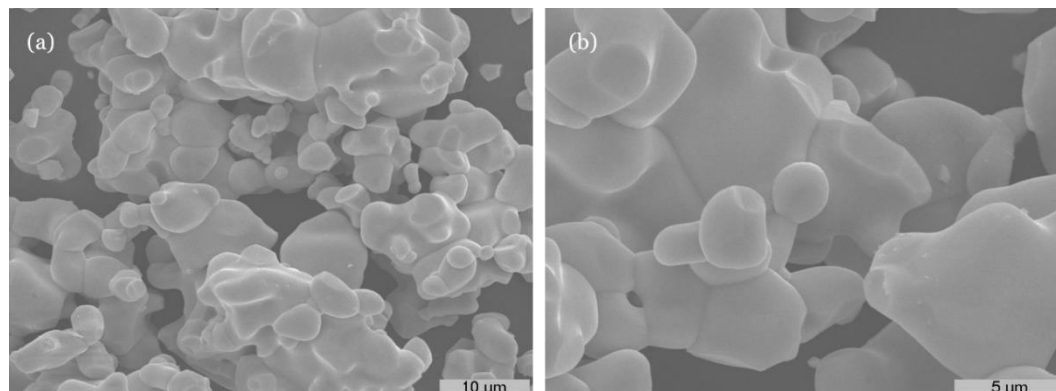


Figura 3.15 – Micrografias dos pós de BiFeO_3 com ampliações de (a) 2000 $\times$ (b) 5000 $\times$

(iii) Caracterização química

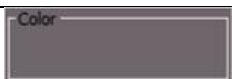
Através da análise química da amostra determinou-se uma razão entre os cátions Bi/Fe de 0,930, valor próximo do valor teórico de 1,0, tendo em consideração a natureza semiquantitativa desta análise.

(iv) Caracterização ótica

O espectro de refletância difusa e a determinação da E_g para a amostra de BiFeO_3 encontram-se na Figura II.5, no apêndice II. O valor obtido, 2,0 eV (Tabela 3.12), encontra-se em concordância com o intervalo de valores reportado na literatura para este composto, 1,926 eV a 2,77 eV (Soltani et al. 2013, Liu et al. 2014, Guan et al. 2015, Humayun et al. 2016).

O pó obtido apresenta uma coloração cinzenta, exemplificada na Tabela 3.12, juntamente com os valores dos parâmetros da cor.

Tabela 3.12 – Valor da E_g e representação da cor da perovskite BiFeO_3 , e respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h°

E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
2,0		44,363	4,756	-1,736	5,063	-20,055

3.2.2 Família $(\text{Sr},\text{La})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$

Nesta secção são apresentados e analisados os resultados da caracterização estrutural, morfológica, química e ótica dos óxidos pertencentes à família $(\text{Sr},\text{La})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$, nomeadamente das séries de

perovskites $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$) e $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,1$), obtidos através da substituição parcial do estrôncio por lantânio nas perovskites “mãe” SrTiO_3 e SrFeO_3 .

3.2.2.1 Série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

A série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ foi obtida através da substituição parcial do estrôncio da perovskite “mãe” SrTiO_3 por lantânio, com valores de $x = 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$. As perovskites pertencentes a esta série foram sintetizadas com rendimentos $> 95\%$. Para todos os óxidos, calculou-se o fator de tolerância de Goldschmidt, de acordo com a equação 2.2, tendo em consideração o valor de r_A associado à substituição parcial do catião Sr^{2+} pelo La^{3+} , encontrando-se os valores obtidos na Tabela 3.13. É possível verificar uma ligeira diminuição do valor de t com o aumento do teor de lantânio na estrutura do óxido. Esta diminuição está associada à introdução de um elemento com um raio catiónico menor do que o do elemento da perovskite “mãe” (Tabela 3.6), levando a uma diminuição do r_A e consequente valor de t , ao longo da série. Apesar desta diminuição, os valores de t encontram-se dentro do intervalo de tolerância para a formação da estrutura tipo perovskite.

Tabela 3.13 – Valores do r_A e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

x	r_A / nm	t
0	0,1440	1,002
0,1	0,1432	0,999
0,2	0,1424	0,996
0,3	0,1416	0,993
0,4	0,1408	0,990

(i) Caracterização estrutural

Na Figura 3.16 encontram-se os difratogramas das amostras finais da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, com $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$.

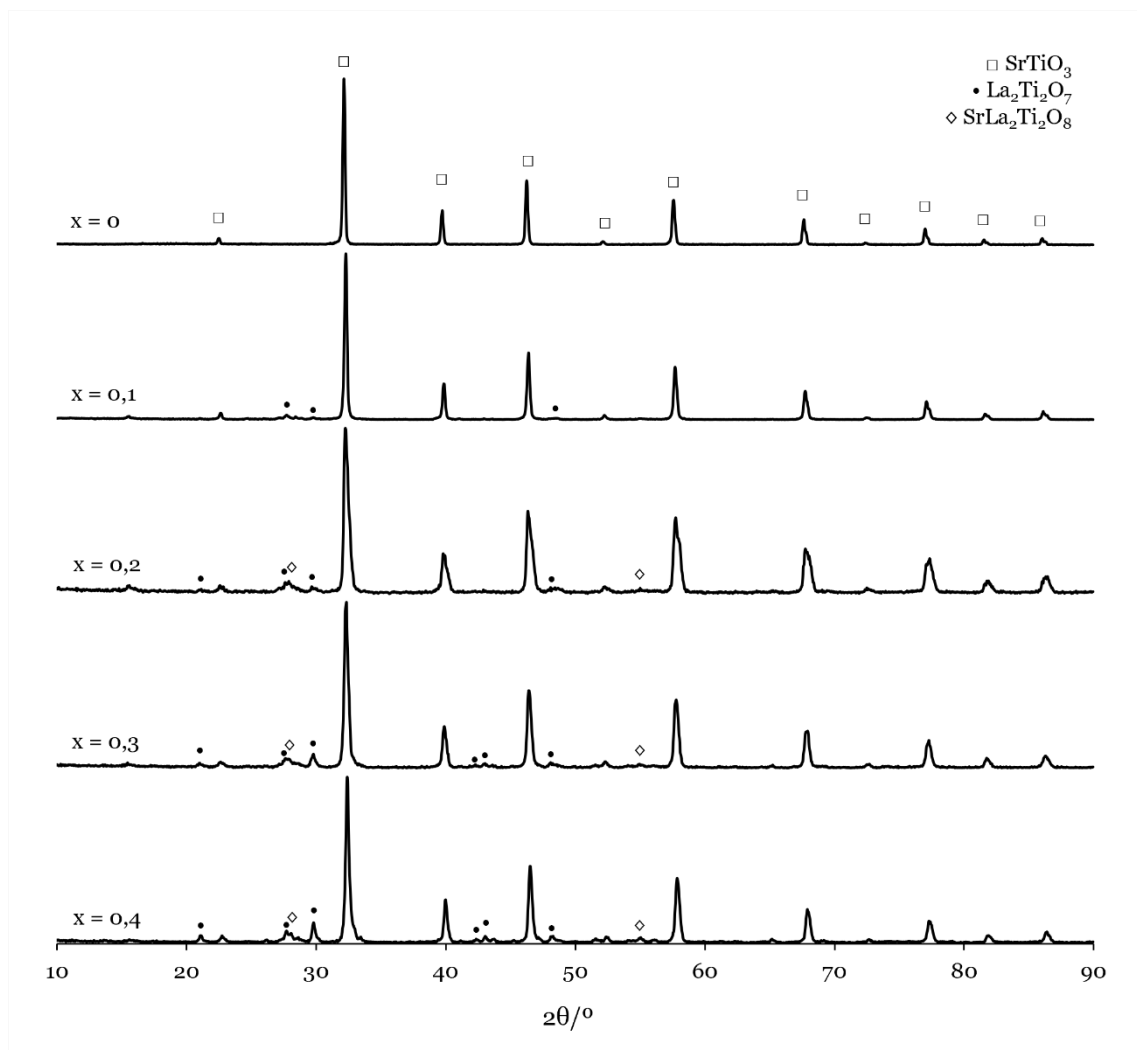


Figura 3.16 – Difratomogramas de raios X das amostras pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

Analisando os difratogramas, dos óxidos contendo lantânio, é possível constatar a presença de mais do que uma fase para todos os valores de $x \geq 0,1$, sendo uma predominante e as restantes apenas vestigiais. Estes resultados indicam que se ultrapassou o limite de solubilidade do respetivo elemento na estrutura cúbica da perovskite “mãe”.

Para todos os óxidos com $x \geq 0,1$, a fase predominante foi identificada como sendo a cúbica da perovskite “mãe” SrTiO_3 ($x = 0$), grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#35-0734) (Anexo). As indexações, referentes aos picos de difração identificados, foram realizadas de acordo com esta simetria cúbica, encontrando-se os resultados nas Tabelas I.7 a I.10, no apêndice I.

Foram identificadas duas fases secundárias, vestigiais, nos óxidos parcialmente substituídos com La, uma referente à simetria monoclinica do $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, grupo espacial $P2_1/*$ (PDF#28-0517) (Anexo) (para $x \geq 0,1$) e outra referente ao composto $\text{SrLa}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$, de estrutura desconhecida (PDF#36-0211) (Anexo) (para $x \geq 0,2$). A ocorrência destas duas fases secundárias foi também reportada por Hashimoto et al. (2005), para o óxido $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$ sintetizado por via sólida (1450-1650 °C, 10 horas).

Os valores do diâmetro médio dos cristalitos foram calculados de acordo com a equação 3.40 (Tabela 3.14) e não apresentam nenhum comportamento sequencial com o aumento do teor de La. No entanto, é de salientar que o valor de d calculado para os óxidos parcialmente substituídos com lantânio é, de uma forma geral, menor do que o obtido para a perovescuite “mãe”.

Tabela 3.14– Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ indexada numa simetria cúbica

x	d / nm	a / nm	V / nm^3
0	78	0,3915	0,06001
0,1	65	0,3910	0,05978
0,2	41	0,3906	0,05958
0,3	46	0,3903	0,05946
0,4	52	0,3900	0,05932

O valor calculado para o parâmetro de malha, a , e consequente volume da célula unitária, diminui, ligeiramente, com o aumento do teor de lantânio na estrutura (Tabela 3.14). Esta diminuição pode estar associada à substituição do íon Sr^{2+} , com raio de 0,144 nm, pelo íon La^{3+} de menores dimensões, 0,136 nm.

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.17 encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, com $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$.

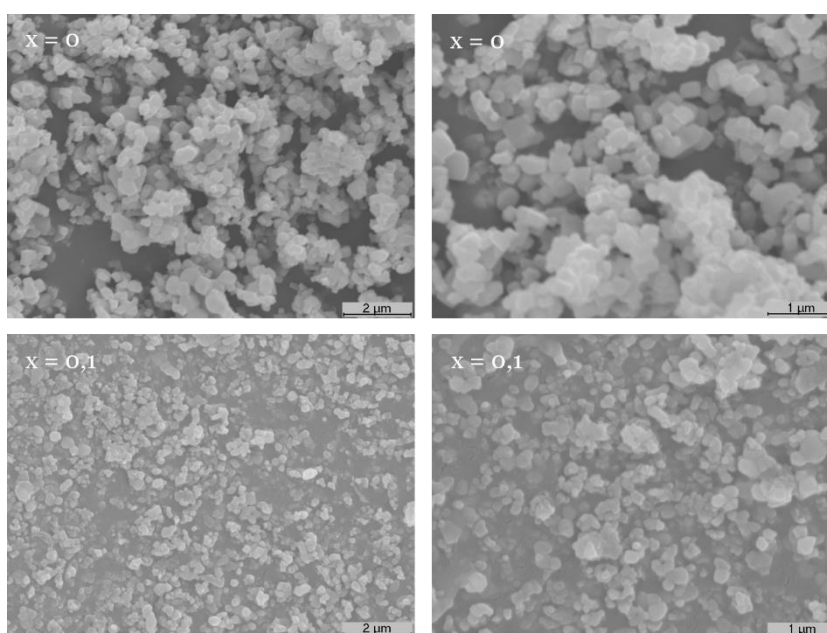


Figura 3.17 – Micrografias dos pós das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, com ampliações de 10000 $\times$ na coluna da esquerda e 20000 $\times$ na coluna da direita

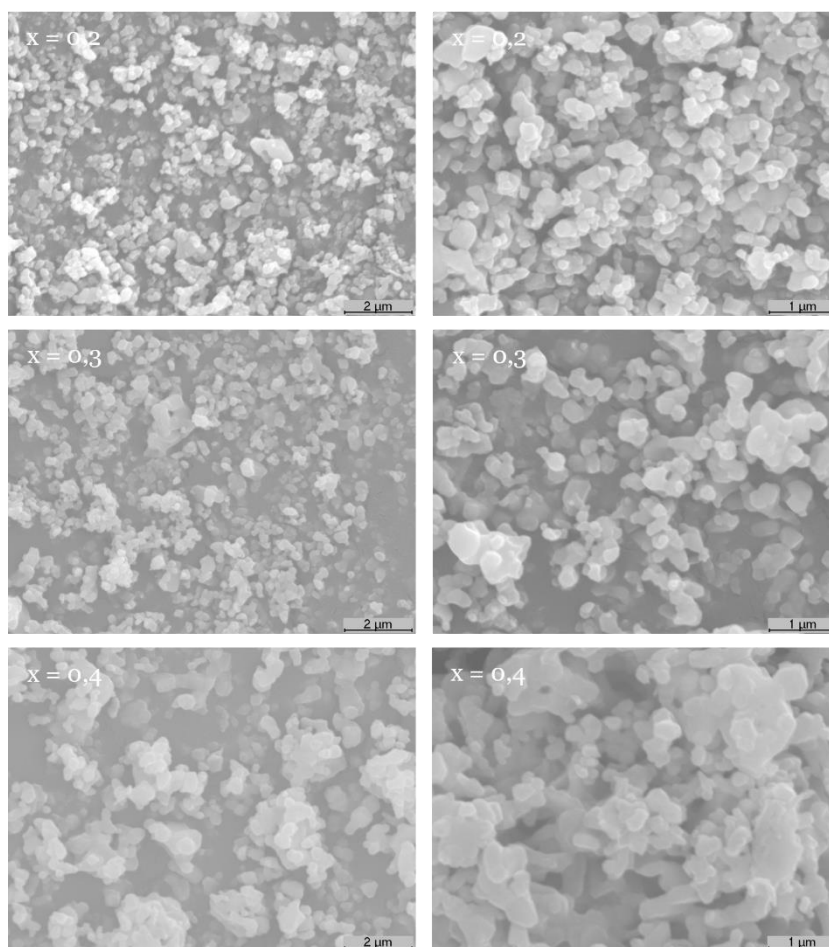


Figura 3.17 – Continuação

Observando as micrografias, é possível verificar uma diminuição na homogeneidade morfológica para valores de $x \geq 0,2$. Este comportamento pode estar associado à presença, e aumento do teor, das fases secundárias com o aumento do valor de x . Estes grãos apresentam uma tendência geral para se aglomerarem, dificultado, em alguns casos, a identificação dos limites dos grãos observados. Para os óxidos com $x = 0,1$ e $0,2$ observou-se uma ligeira diminuição do tamanho do grão, quando comparados com as dimensões da perovskite “mãe” ($x = 0$), seguido de um aumento até $x = 0,4$.

(iii) Caracterização química

Através da análise elementar das amostras desta série determinou-se a razão catiónica La/Sr, encontrando-se esses valores na Tabela 3.15, juntamente com os valores teóricos correspondentes. Os valores experimentais apresentam-se inferiores aos teóricos, para todas as amostras, o que pode estar relacionado com a limitação do método, e com a presença de fases secundárias.

Tabela 3.15 – Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

x	La/Sr (teórico)	La/Sr (EDX)
0,1	0,111	0,087
0,2	0,250	0,198
0,3	0,429	0,311
0,4	0,667	0,468

(iv) Caracterização ótica

Os valores da E_g para os óxidos parcialmente substituídos com lantânio estão enunciados na Tabela 3.16, juntamente com o valor obtido para a perovskite “mãe”, encontrando-se os respectivos espectros de refletância difusa e determinações da E_g nas Figuras II.6 a II.9, no apêndice II. Os valores obtidos para os óxidos com $x \geq 0,1$ encontram-se próximos do valor determinado para a perovskite “mãe”, indicando que a introdução do lantânio não influencia, de forma significativa, este parâmetro.

No que diz respeito à distribuição cromática dos pós obtidos, estes apresentam todos uma coloração branca, semelhante à da perovskite “mãe”, SrTiO_3 , exemplificadas na Tabela 3.16, juntamente com os parâmetros correspondentes de luminosidade L^* , coordenadas de cromaticidade (a^* , b^*) e valores de cromaticidade C^* e de tonalidade h . As diferenças de cor ΔE_{ab}^* (erros cromáticos) foram calculadas em relação à perovskite “mãe” e em relação à amostra anterior, para todos os óxidos parcialmente substituídos. Os valores de ΔE_{ab}^* calculados em relação à “mãe” são $\geq 6,7$, indicando que as diferenças de cor deveriam ser perceptíveis pelo olho humano. No entanto, os valores de ΔE_{ab}^* calculados em relação às amostras dos óxidos com $x \geq 0,1$ os erros são $\leq 3,1$ pelo que dificilmente são percebidas diferenças de cor entre elas, o que significa que colorimetricamente estão próximos entre si.

Tabela 3.16– Valores das E_g e representação cromática, com os respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” ($x = 0$) e da amostra anterior

x	E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	$h / ^\circ$	ΔE_{ab}^* “mãe”	ΔE_{ab}^* anterior
0,0	3,43		105,145	6,018	-3,696	7,063	-31,556	0,0	-
0,1	3,57		113,665	3,155	-1,169	3,365	-20,322	9,3	-
0,2	3,47		113,434	3,253	0,193	3,259	3,388	9,6	1,4
0,3	3,50		110,378	3,543	-0,355	3,560	-5,714	6,7	3,1
0,4	3,51		110,279	3,530	2,410	4,274	34,320	8,4	2,8

Na Figura 3.18 (a) encontra-se a representação da distribuição cromática a três dimensões (3D) e em (b) a representação a duas dimensões (2D), das cores das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, no espaço de cor CIELAB 1976. Para facilitar a visualização das diferenças da cor foi usada nos gráficos da figura uma representação em falsa-cor nas marcas das posições cromáticas. Para isso efetuou-se um deslocamento da cromaticidade ($\times 25$ do valor real), aumentando-se assim a saturação da cor das amostras por forma a serem perceptíveis nos gráficos. Através da análise destas representações, é possível verificar que apesar de todas as amostras se encontrarem, aproximadamente, na mesma faixa de luminosidade L^* , ocorreram algumas deslocções nas coordenadas dos eixos a^* e b^* . Com o aumento do valor de x , a cor desloca-se do quadrante vermelho/azul para o amarelo/vermelho, sendo que as deslocções para as amostras de $x \geq 0,1$ são mais no sentido do aumento do valor da coordenada b^* . A cor branca observada, para todas as amostras, é justificada pelos valores elevados da luminosidade e dos baixos valores de a^* e b^* .

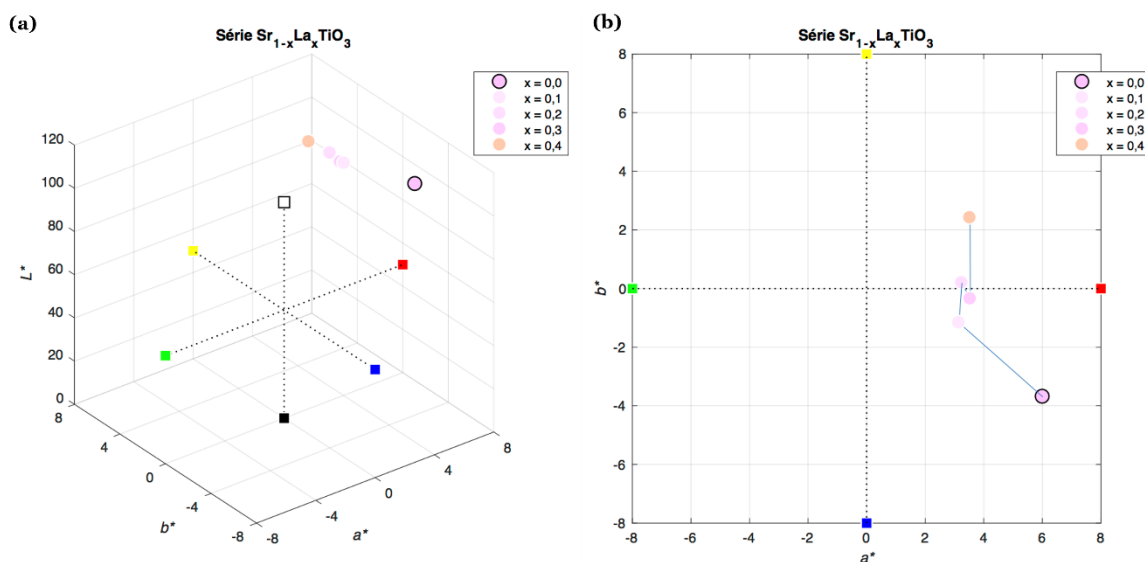


Figura 3.18 – Representação da variação da cor das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, em função de x , no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

3.2.2.2 Série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

A série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ foi obtida através da substituição parcial do estrôncio na perovskite “mãe” SrFeO_3 com lantânio, com valores de $x = 0,05$ e $0,1$. As perovskites desta série foram sintetizadas com rendimentos $> 97\%$. O valor do fator de tolerância de Goldschmidt foi calculado, encontrando-se o valor de t e respetivo r_A na Tabela 3.17. Tal como foi observado para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (secção 3.2.2.1), a substituição parcial do Sr^{2+} pelo La^{3+} resultou numa diminuição do r_A , e consequente valor de t , com o aumento de x , encontrando-se, mais uma vez, todos os valores dentro do intervalo de tolerância para a formação da estrutura cúbica tipo perovskite.

Tabela 3.17 – Valores do rA e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $Sr_{1-x}La_xFeO_3$

x	rA / nm	t
0	0,1440	0,982
0,05	0,1436	0,981
0,1	0,1432	0,979

(i) Caracterização estrutural

Na Figura 3.19 encontram-se os difratogramas das amostras finais da série $Sr_{1-x}La_xFeO_3$, com $x = 0$, 0,05 e 0,1.

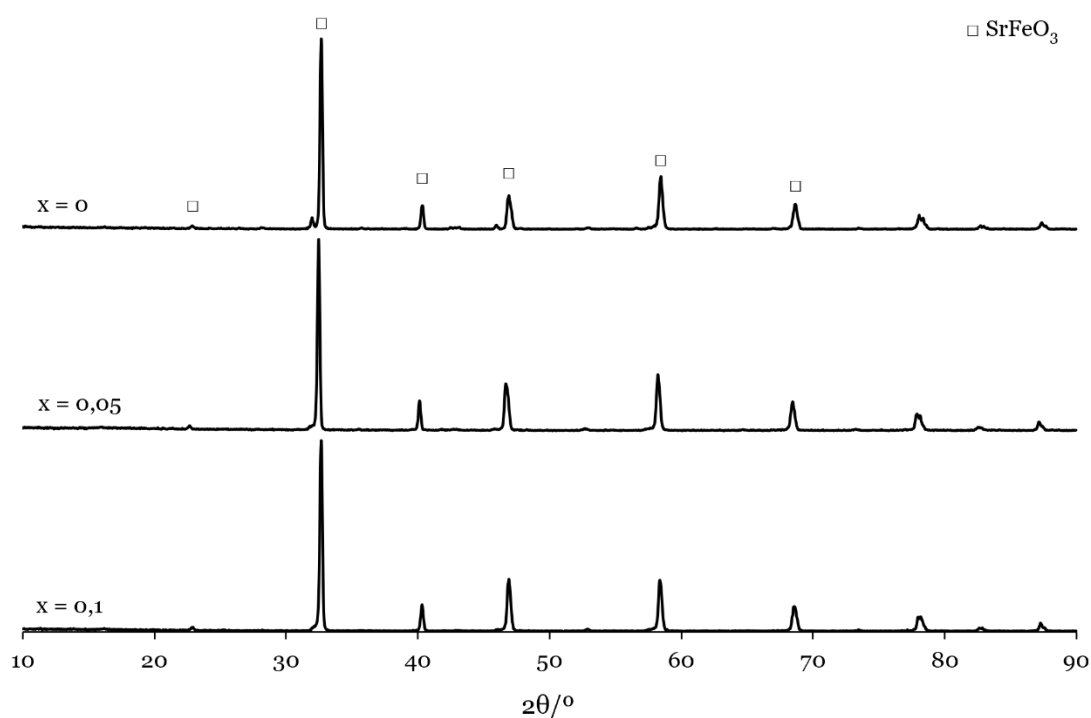


Figura 3.19 – Difratogramas de raios X das amostras pertencentes à série $Sr_{1-x}La_xFeO_3$

Analisando os difratogramas, destes óxidos com lantânio, é possível constatar a presença de uma fase predominante para todos os valores de x , indicando a solubilidade deste elemento na estrutura do $SrFeO_3$. Esta fase foi identificada como sendo a cúbica da “mãe” $SrFeO_3$ ($x = 0$), grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#34-0638) (Anexo), com parâmetros de malha $a = 0,3883$ nm e $0,3871$ nm, para os óxidos com $x = 0,05$ e $x = 0,1$, respectivamente (Tabela 3.18). As indexações referentes aos picos de difração, observados para $x = 0,05$ e $0,1$, foram realizadas de acordo com esta simetria cúbica, encontrando-se os resultados nas tabelas I.11 e I.12, no apêndice I. Os valores dos parâmetros de malha (a), e consequentes volumes da célula unitária, não apresentam variação significativa com o aumento da quantidade de lantânio.

Os valores do diâmetro médio do cristalito, para $x = 0,05$ e $0,1$ (Tabela 3.18) encontram-se na mesma ordem de grandeza que o obtido para a “mãe” SrFeO_3 .

Tabela 3.18 – Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ indexada numa simetria cúbica

x	d / nm	a / nm	V / nm³
0	73	0,3867	0,05784
0,05	79	0,3883	0,05856
0,1	74	0,3871	0,05800

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.20 encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, com $x = 0, 0,05$ e $0,1$. É possível observar o aspeto heterogêneo de todas as amostras, com a presença de grãos de morfologias irregulares e diferentes tamanhos, podendo atingir as dezenas de μm . Não se verificam diferenças morfológicas significativas associadas à introdução do íon La^{3+} na estrutura e observa-se, mais uma vez, a tendência destes grãos para formarem aglomerados, sendo difícil identificar grãos individuais.

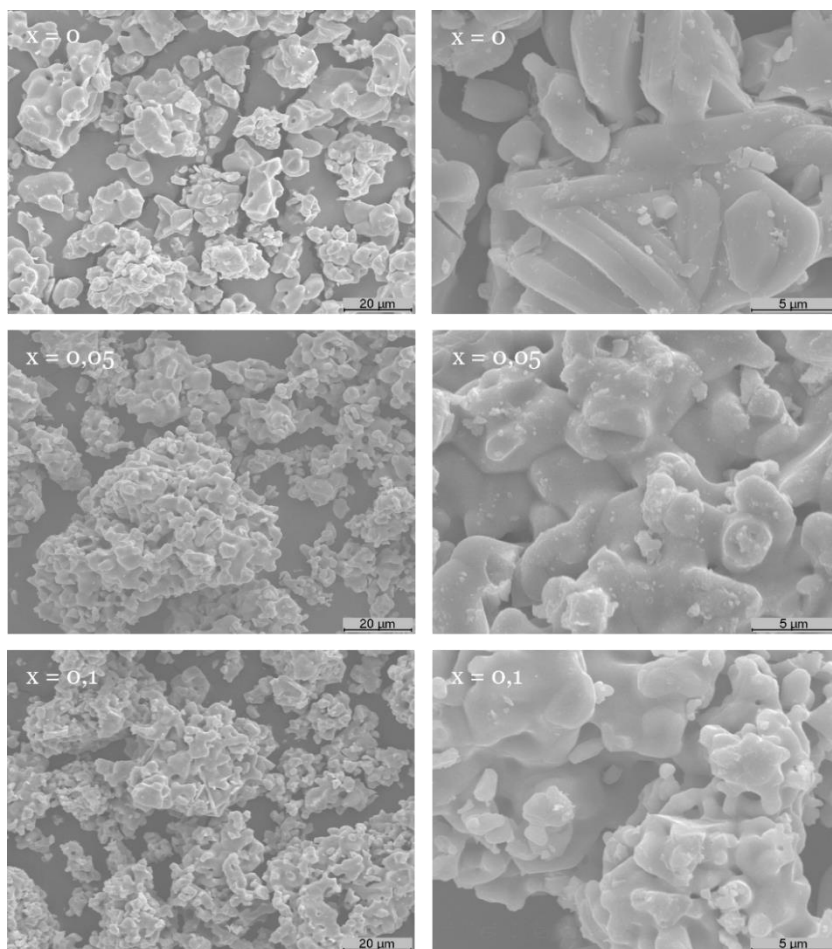


Figura 3.20 – Micrografias dos pós das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, com ampliações de $1000\times$ na coluna da esquerda e $5000\times$ na coluna da direita

(iii) Caracterização química

Através da análise química calculou-se a razão entre os cátions La/Sr, encontrando-se os resultados na Tabela 3.19, juntamente com os valores teóricos. Os valores experimentais encontram-se próximos dos teóricos, confirmando-se a presença de ambos os cátions na amostra na proporção esperada.

Tabela 3.19 – Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

x	La/Sr (teórico)	La/Sr (EDX)
0,05	0,053	0,042
0,1	0,111	0,101

(iv) Caracterização ótica

Os valores das E_g dos óxidos parcialmente substituídos com La estão enunciados na Tabela 3.20, juntamente com o valor obtido para a perovskite “mãe”, encontrando-se os respectivos espectros de refletância difusa e determinações da E_g nas Figuras II.10 e II.11, no apêndice II. Os valores de E_g

obtidos, para os óxidos com $x \geq 0,05$, encontram-se muito próximos do valor da perovskite “mãe”, indicando que a substituição do Sr^{2+} pelo La^{3+} não influenciou, de forma significativa, o valor deste parâmetro.

Os pós obtidos apresentam uma coloração cinzenta, semelhante à perovskite “mãe”, visível pela representação na Tabela 3.20, juntamente com os parâmetros da cor. As diferenças de cor ΔE_{ab}^* (erros cromáticos) foram calculadas em relação à perovskite “mãe” e em relação à amostra anterior, para todos os óxidos parcialmente substituídos. Através da visualização da representação da cor das amostras, juntamente com o baixo valor do erro cromático, podemos afirmar que as duas amostras parcialmente substituídas possuem cores muito semelhantes entre si. No entanto, o erro cromático, entre a perovskite “mãe” e cada perovskite parcialmente substituída é elevado o suficiente para que detetar uma ligeira diferença de cor entre as amostras.

Tabela 3.20 – Valores das E_g e representação cromática, com os respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” ($x = 0$) e da amostra anterior

x	E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	$h / ^\circ$	ΔE_{ab}^* “mãe”	ΔE_{ab}^* anterior
0,00	3,37		45,488	-0,586	-3,455	3,505	80,374	0,0	-
0,05	3,51		42,488	-0,632	-3,184	3,246	78,776	3,0	-
0,10	3,50		42,183	-0,449	-3,579	3,607	82,856	3,3	0,5

Na Figura 3.21, encontram-se duas representações das distribuições cromáticas das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, no espaço de cor CIELAB 1976. Para possibilitar a visualização das diferenças de cor foi usada nos gráficos uma representação em falsa-cor nas marcas das posições cromáticas. Para tal, aumentou-se a saturação da cor das amostras, efetuando-se um deslocamento da cromaticidade ($\times 7,5$ do valor real). Pela análise destas representações podemos verificar que as três amostras se encontram muito próximas entre si, numa zona do quadrante do azul/verde mais próxima da zona do azul. A substituição parcial do Sr pelo La não provocou nenhuma alteração relevante da cor, em função da perovskite “mãe”, sendo apenas de salientar que as amostras parcialmente substituídas se apresentam, ligeiramente, mais escuras, através da observação da diminuição do valor da luminosidade L^* .

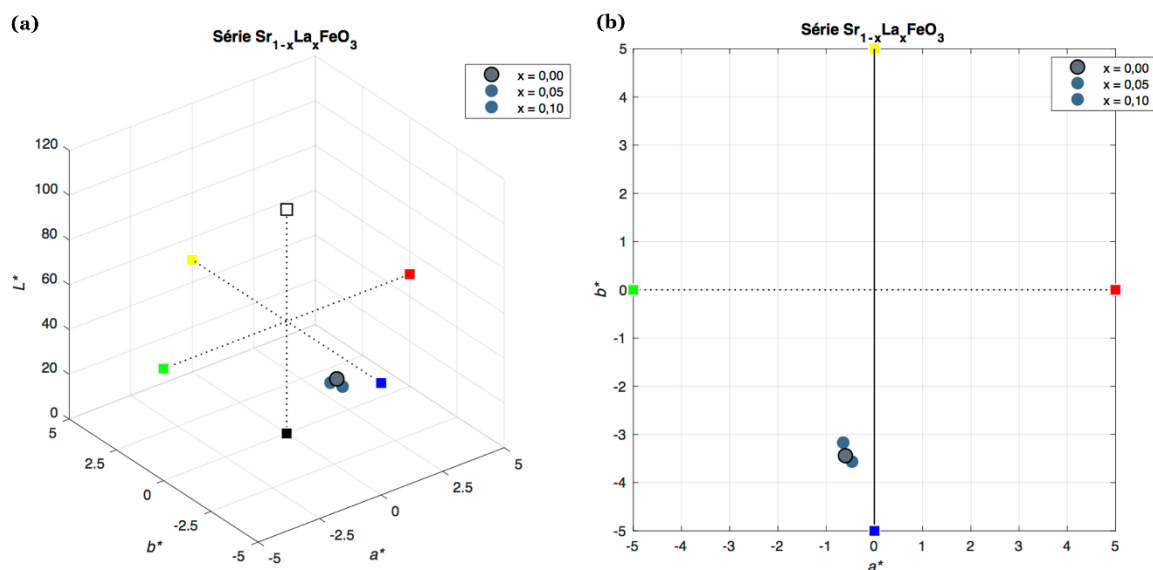


Figura 3.21 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, em função de x , no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

3.2.3 Família $(\text{Sr,Bi})(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$

Nesta secção são apresentados e analisados os resultados da caracterização estrutural, morfológica, química e ótica dos óxidos das séries de perovskites $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2$ e $0,3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05$ e $0,1$), $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ e $0,9$) e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0,05, y = 0,1$ e $x = 0,1, y = 0,1$), pertencentes à família $(\text{Sr,Bi})(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$.

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

A série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com valores de $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2$ e $0,3$, foi obtida através da substituição parcial do estrôncio por bismuto na perovskite “mãe” SrTiO_3 . Todas as perovskites sintetizadas apresentaram rendimentos $> 98\%$. Na Tabela 3.21 encontram-se os valores calculados de rA e t , para os óxidos desta série. Verifica-se uma diminuição gradual do valor de t com o aumento do teor de bismuto introduzido na estrutura da perovskite. Esta diminuição está associada à substituição do ião Sr^{2+} , com raio de $0,126 \text{ nm}$ (VIII), pelo ião Bi^{3+} , de dimensões inferiores, $0,117 \text{ nm}$ (VIII), e consequente diminuição do valor de rA calculado. Apesar desta variação, ao longo da série, os valores de t calculados encontram-se dentro do intervalo de tolerância para a formação da estrutura tipo perovskite.

Tabela 3.21 - Valores do rA e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$

x	rA / nm	t
0	0,1440	1,002
0,03	0,1257	0,937
0,05	0,1255	0,937
0,07	0,1254	0,936
0,1	0,1251	0,935
0,2	0,1242	0,932
0,3	0,1233	0,929

(i) Caracterização estrutural

Na Figura 3.22, encontram-se os difratogramas das amostras finais da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$, sintetizadas por via sólida, com $x = 0, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2$ e $0,3$, e respetiva “mãe”, $SrTiO_3$.

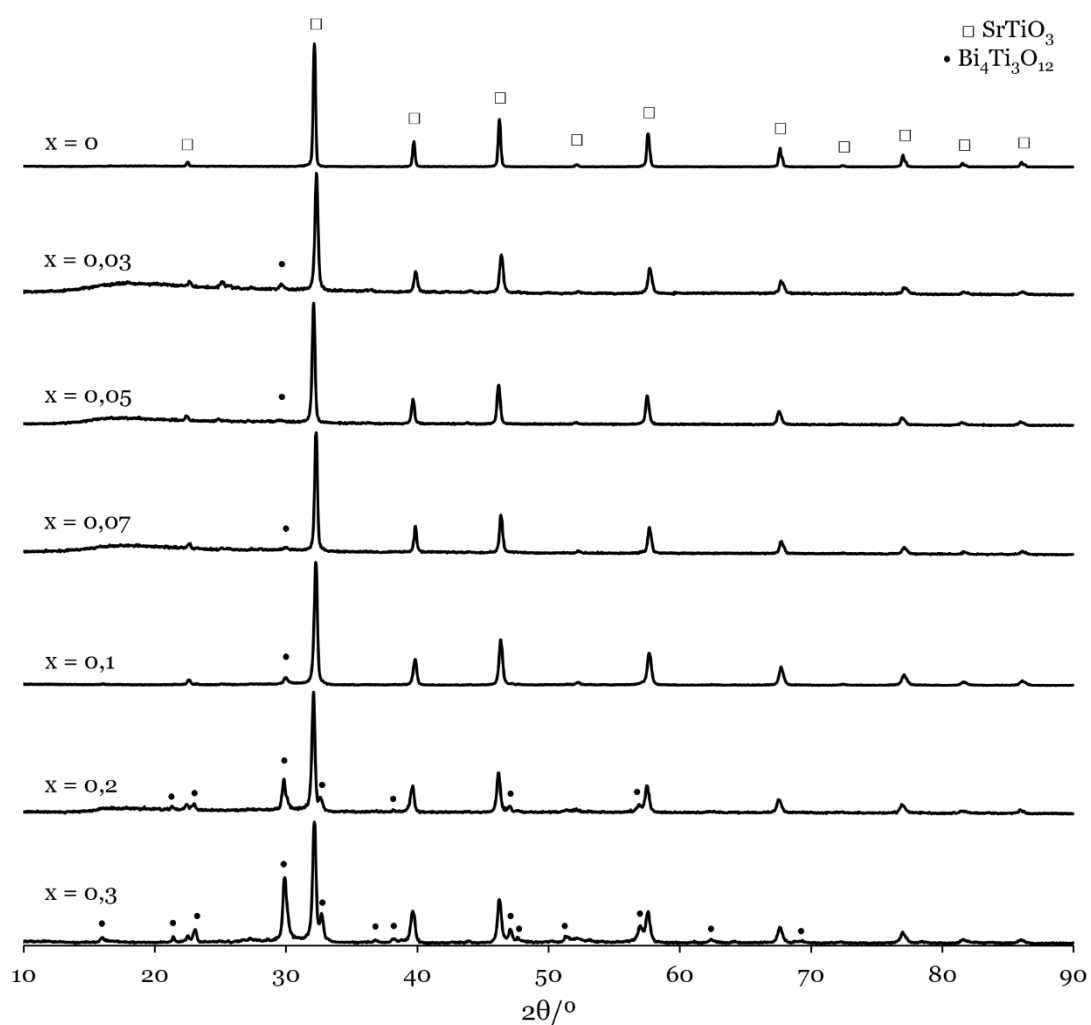


Figura 3.22 – Difratogramas de raios X das amostras pertencentes à série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$

Através da análise dos difratogramas é possível verificar a presença de uma fase cristalina predominante em todas as amostras, pertencente à simetria cúbica da perovskite “mãe” SrTiO_3 ($x = 0$), grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#35-0734) (Anexo). Sendo assim, as indexações dos picos de difração de todos os óxidos, parcialmente substituídos com bismuto, foram realizadas de acordo com esta simetria cúbica, encontrando-se os resultados nas Tabelas I.13 a I.18, no apêndice I. Os valores do parâmetro de malha, a , e do volume da célula unitária, obtidos para a série, encontram-se na Tabela 3.22.

Tabela 3.22 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ indexada numa simetria cúbica

x	d / nm	a / nm	V / nm^3
0	78	0,3915	0,06001
0,03	60	0,3910	0,05978
0,05	63	0,3916	0,06006
0,07	62	0,3910	0,05976
0,1	54	0,3911	0,05984
0,2	57	0,3921	0,06027
0,3	53	0,3914	0,05996

Tendo em consideração a substituição dos cátions Sr^{2+} , com raio iônico de 0,126 nm, por cátions de Bi^{3+} de dimensões menores, 0,117 nm, seria de esperar que a célula unitária contraísse com a introdução de bismuto na estrutura perovskítica. No entanto, o parâmetro de malha não segue esta tendência e varia de forma irregular com o aumento do conteúdo de bismuto, encontrando-se todos os valores dentro da mesma ordem de grandeza. Este comportamento pode estar associado à limitação de solubilidade deste íon na estrutura cúbica do SrTiO_3 , confirmado pelo aparecimento de uma fase secundária, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Para todas estas amostras, foi detetada uma fase secundária, vestigial, identificada como pertencendo à simetria ortorrômbica do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, grupo espacial $Fmmm$ (PDF#73-2181) (Anexo), sendo esta correspondência mais evidente para $x = 0,2$ e $0,3$, devido ao aumento da intensidade e número dos picos de difração pertencentes a esta fase. No entanto, para os óxidos com $0,03 \leq x \leq 0,1$ a presença de uma fase secundária foi inferida através da observação de apenas um pico de difração, a $2\theta = 29,9^\circ$, o que levou à sua identificação inicial como pertencendo à simetria tetragonal do mesmo óxido ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, PDF#47-0398) (Nunes et al. 2022).

Na Tabela 3.22 encontram-se os valores do diâmetro médio do cristalito, calculados para esta série, sendo visível uma diminuição deste parâmetro para os óxidos parcialmente substituídos, em comparação com as dimensões da perovskite “mãe”.

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.23 encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com $x = 0, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2$ e $0,3$. Todas as amostras apresentam um aspeto geral homogêneo, com grãos esferoides, de dimensões inferiores a 500 nm , e uma tendência para formarem aglomerados. Observa-se ainda uma diminuição do tamanho do grão com a introdução do bismuto na estrutura.

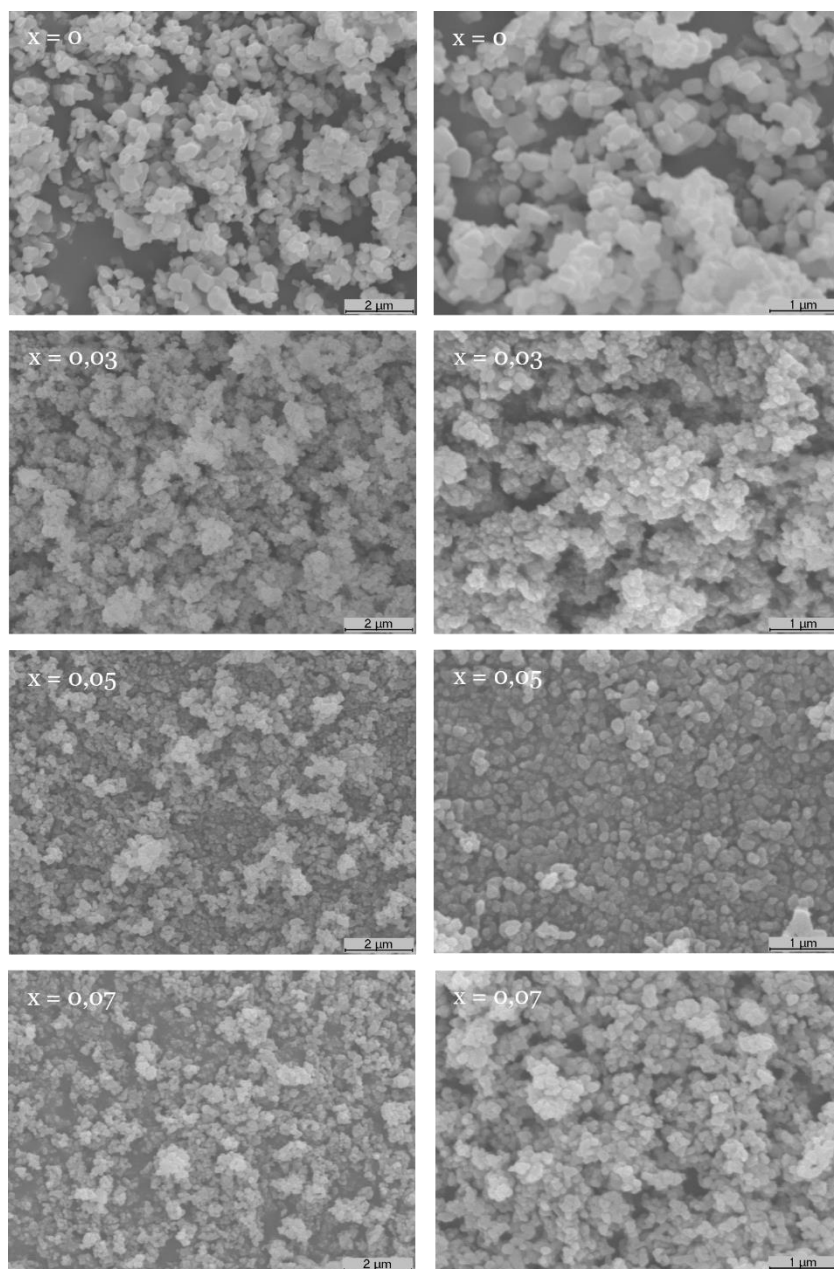


Figura 3.23 – Micrografias dos pós das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com ampliações de $10000\times$ na coluna da esquerda e $20000\times$ na coluna da direita

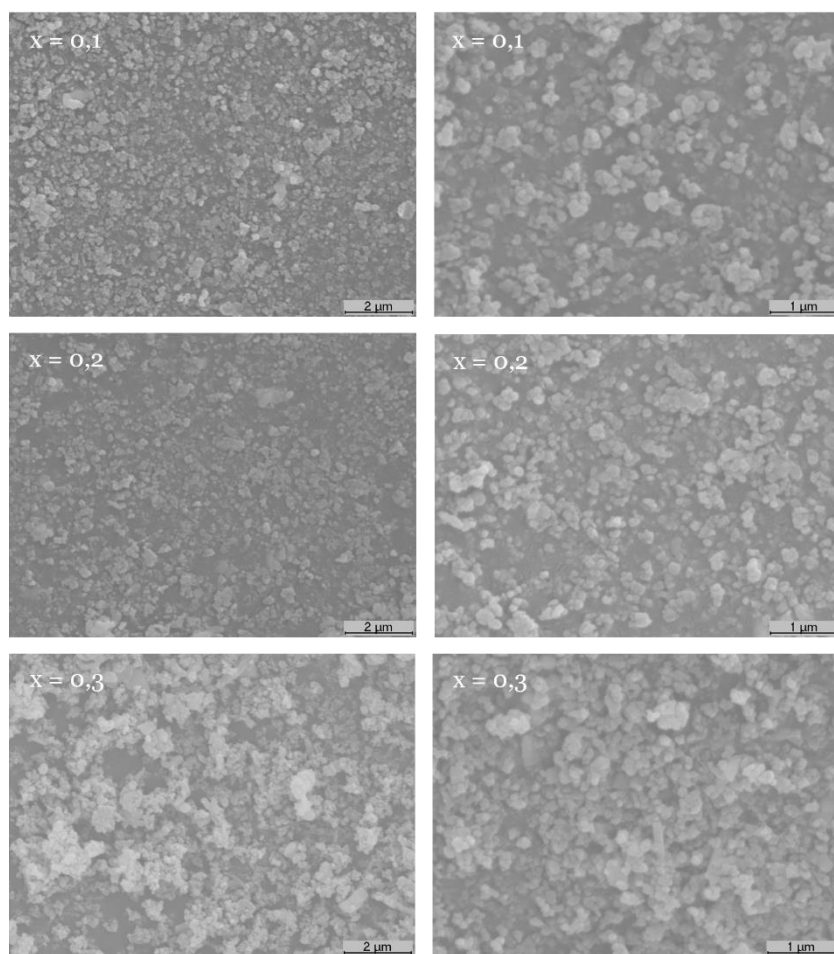


Figura 3.23 – Continuação

(iii) Caracterização química

A análise química permitiu o cálculo da razão entre os cátions Bi/Sr, encontrando-se os resultados na Tabela 3.23, juntamente com os valores teóricos. Quase todos os valores experimentais estão abaixo dos teóricos, o que pode estar associado à presença de uma fase secundária vestigial ao longo de toda a série, ou seja, ao facto de estas amostras não corresponderem, na sua totalidade, às perovesquites teóricas para as quais os valores teóricos foram calculados. Devido à limitação da técnica, não é possível afirmar que os resultados são representativos da totalidade da amostra. O facto de ambos os elementos possuírem massas atómicas significativamente diferentes ($M(\text{Sr}) = 87,62 \text{ g mol}^{-1}$ e $M(\text{Bi}) = 208,9804 \text{ g mol}^{-1}$) também pode contribuir para a diferença nos resultados.

Tabela 3.23 – Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

x	Bi/Sr (teórico)	Bi/Sr (EDX)
0,03	0,031	0,014
0,05	0,053	0,034
0,07	0,075	0,044
0,1	0,114	0,058
0,2	0,250	0,276
0,3	0,429	0,227

(iv) Caracterização ótica

Os valores das E_g dos óxidos parcialmente substituídos com bismuto encontram-se enunciados na Tabela 3.24, juntamente com o valor obtido para a perovskite “mãe”, encontrando-se os respetivos espectros de refletância difusa e determinações da E_g nas Figuras II.12 a II.17, no apêndice II. Os valores obtidos para os óxidos parcialmente substituídos são, ligeiramente, superiores ao valor obtido para a “mãe”. No entanto, para todos os óxidos parcialmente substituídos, os valores são muito semelhantes, não sendo possível demonstrar nenhuma tendência entre este parâmetro e o aumento da quantidade do bismuto.

Relativamente à cor das amostras parcialmente substituídas com Bi, estas apresentam todas uma coloração branca, semelhante à da perovskite “mãe”, tal como exemplificado na Tabela 3.24. O erro cromático foi calculado em relação à perovskite “mãe” e em relação à amostra anterior, para todos os óxidos parcialmente substituídos. Os valores de ΔE_{ab}^* calculados em relação à “mãe” são $\geq 9,1$ (Tabela 3.24), indicando que as diferenças de cor, entre a perovskite “mãe” e as amostras parcialmente substituídas, deveriam ser perceptíveis pelo olho humano, o que não é observado nas representações presentes na Tabela 3.24. Esta dificuldade poderá estar relacionada com o facto de todas as amostras possuírem valores de luminosidade L^* muito elevados, sendo difícil observar as diferenças nas coordenadas cromáticas. No entanto, os valores de ΔE_{ab}^* em relação à amostra anterior encontram-se muito baixos, indicando que não será possível detetar diferenças de cor entre as amostras.

Tabela 3.24 - Valores das E_g e representação cromática, com os respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” ($x = 0$) e da amostra anterior

x	E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	h / °	ΔE_{ab}^* “mãe”	ΔE_{ab}^* anterior
0,00	3,43		105,145	6,018	-3,696	7,063	-31,56	-	-
0,03	3,66		114,678	3,280	0,302	3,294	5,264	10,7	-
0,05	3,65		112,694	2,657	0,038	2,657	0,818	9,1	2,1
0,07	3,65		114,559	2,500	0,855	2,643	18,881	11,0	2,0
0,10	3,66		113,806	2,747	-0,663	2,826	-13,563	9,7	1,7
0,20	3,66		114,042	2,618	1,465	3,000	29,230	10,8	2,1
0,30	3,65		113,717	2,615	1,563	3,046	30,859	10,6	0,3

Na Figura 3.24, encontram-se duas representações da distribuição cromática das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, no espaço de cor CIELAB 1976. Para facilitar a visualização das diferenças de cor foi usada, nos gráficos da figura, uma representação em falsa-cor nas marcas das posições cromáticas. Para tal, realizou-se um deslocamento da cromaticidade ($\times 30$ do valor real), aumentando-se a saturação da cor das amostras. Através da análise da representação em 3D, é possível verificar que todas as amostras se encontram, aproximadamente, na mesma faixa de valor de luminosidade L^* , sendo que as deslocções ocorrem essencialmente nas coordenadas a^* e b^* . O comportamento observado na representação a 2D é muito semelhante ao descrito para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, secção 3.2.2.1, verificando-se uma deslocção do quadrante vermelho/azul para o amarelo/vermelho, sendo que para as amostras parcialmente substituídas os deslocamentos se observam essencialmente devido à variação do valor da coordenada b^* .

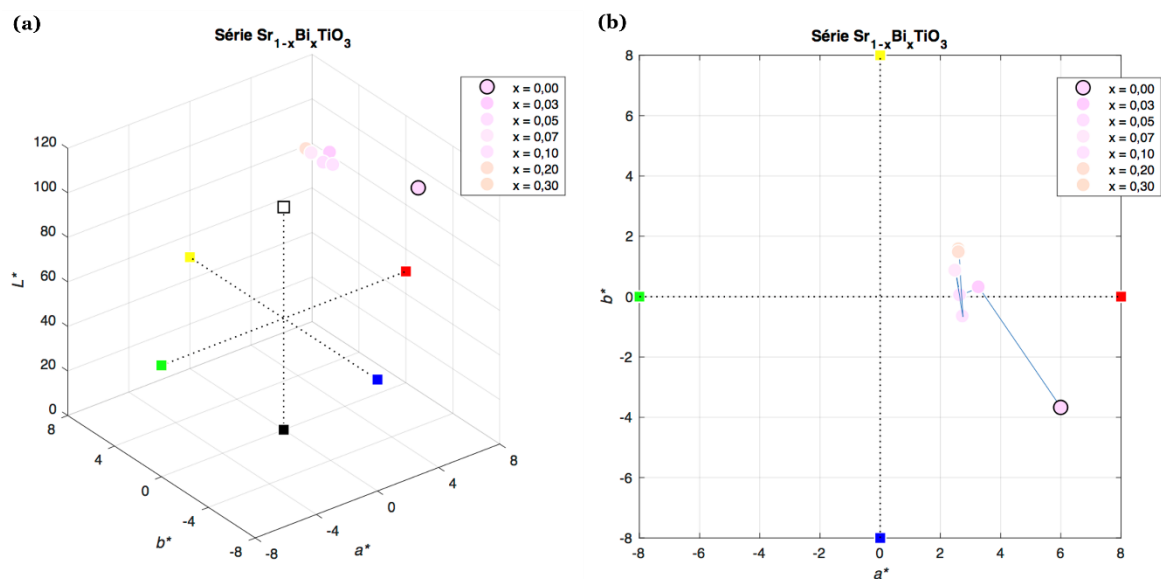


Figura 3.24 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, em função de x , no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

3.2.3.2 Série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

A série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ foi obtida através da substituição parcial do estrôncio por bismuto na perovskite “mãe” SrFeO_3 , com valores de $x = 0,05$ e $0,1$. Ambas as perovskites parcialmente substituídas foram sintetizadas com rendimentos $> 95\%$. Na Tabela 3.25 encontram-se os valores de rA e t , para os óxidos desta série, onde se verifica uma diminuição de ambos com o aumento da quantidade de bismuto. Tal como foi observado para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ (secção 3.2.3.1), esta diminuição encontra-se associada à substituição parcial do ião Sr^{2+} , raio $0,126 \text{ nm}$ (VIII), pelo ião Bi^{3+} , de dimensões inferiores, $0,117 \text{ nm}$ (VIII). Apesar desta diminuição, todos os valores de t estão dentro do intervalo de tolerância para a formação da estrutura tipo perovskite.

Tabela 3.25 - Valores do rA e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

x	rA / nm	t
0	0,1440	0,982
0,05	0,1256	0,918
0,1	0,1251	0,917

(i) Caracterização estrutural

Na Figura 3.25 encontram-se os difratogramas das amostras finais da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, com $x = 0$, $0,05$ e $0,1$.

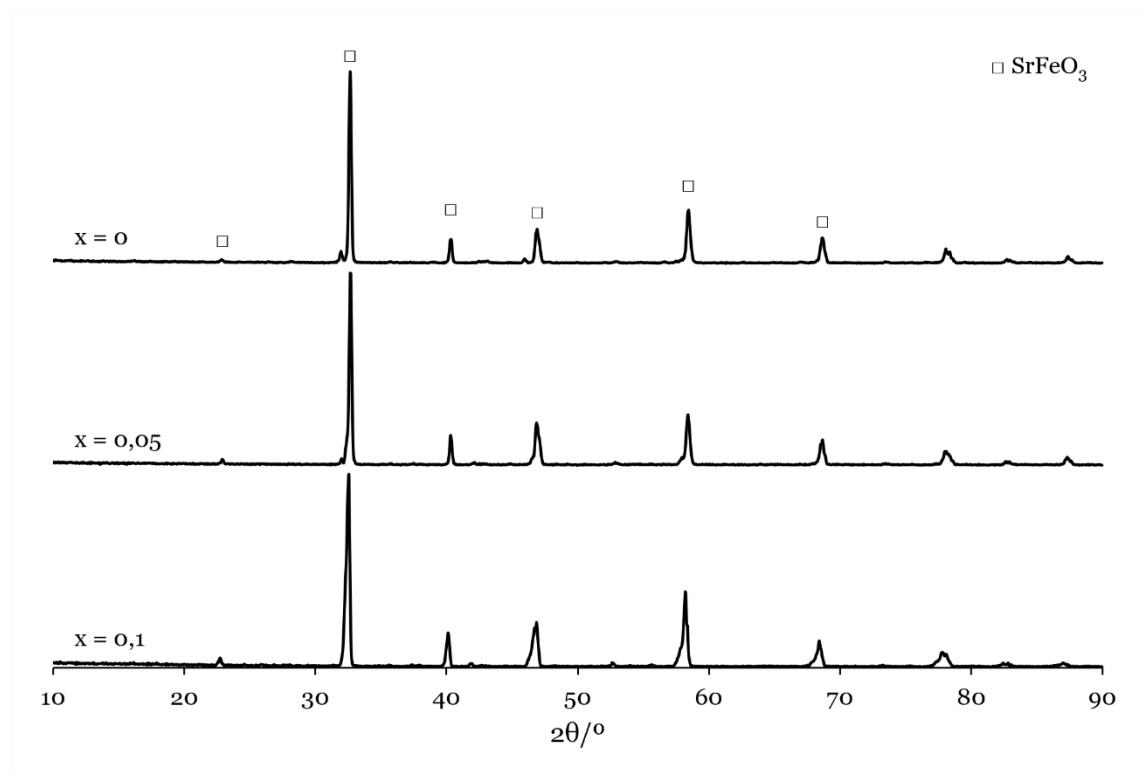


Figura 3.25 - Difratoformas de raios X das amostras pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Através da análise dos difratogramas, das amostras parcialmente substituídas, é possível identificar a presença de uma fase cristalina predominante, pertencente à simetria cúbica da perovskite “mãe” SrFeO_3 ($x = 0$), grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#34-0638) (Anexo), indicando a solubilidades do bismuto nesta estrutura, para as quantidades indicadas. As indexações dos picos de difração, dos dois óxidos parcialmente substituídos, foram realizadas de acordo com essa simetria cúbica, encontrando-se os resultados nas Tabelas I.19 e I.20, no apêndice I.

Os valores do diâmetro médio do cristalito para os óxidos desta série, Tabela 3.26, diminuem com a introdução de bismuto na estrutura da perovskite. Tal pode encontrar-se associado à dimensão dos íons intervenientes, mencionada anteriormente. No entanto, o oposto verificou-se para o parâmetro de malha, a , e para o volume da célula unitária, verificando-se um ligeiro aumento destes com a introdução do íon Bi^{3+} , o que poderá estar associado a distorções mínimas da estrutura cúbica, corroborado pela diminuição dos valores de t (Tabela 3.25).

Tabela 3.26 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ indexada numa simetria cúbica

x	d / nm	a / nm	V / nm^3
0	73	0,3867	0,05784
0,05	71	0,3869	0,05791
0,1	57	0,3880	0,05843

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.26 encontram-se as micrografias obtidas por MEV dos pós da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, com $x = 0, 0,05$ e $0,1$. É possível verificar a semelhança da morfologia entre os óxidos parcialmente substituídos e a perovescite “mãe”. Estes pós apresentam estruturas na ordem de grandeza das dezenas de μm , não sendo possível identificar concretamente os limites dos grãos. Para $x = 0,05$ e $0,1$ observa-se a formação de estruturas porosas, resultantes da deposição desordenada de placas aparentemente agregadas.

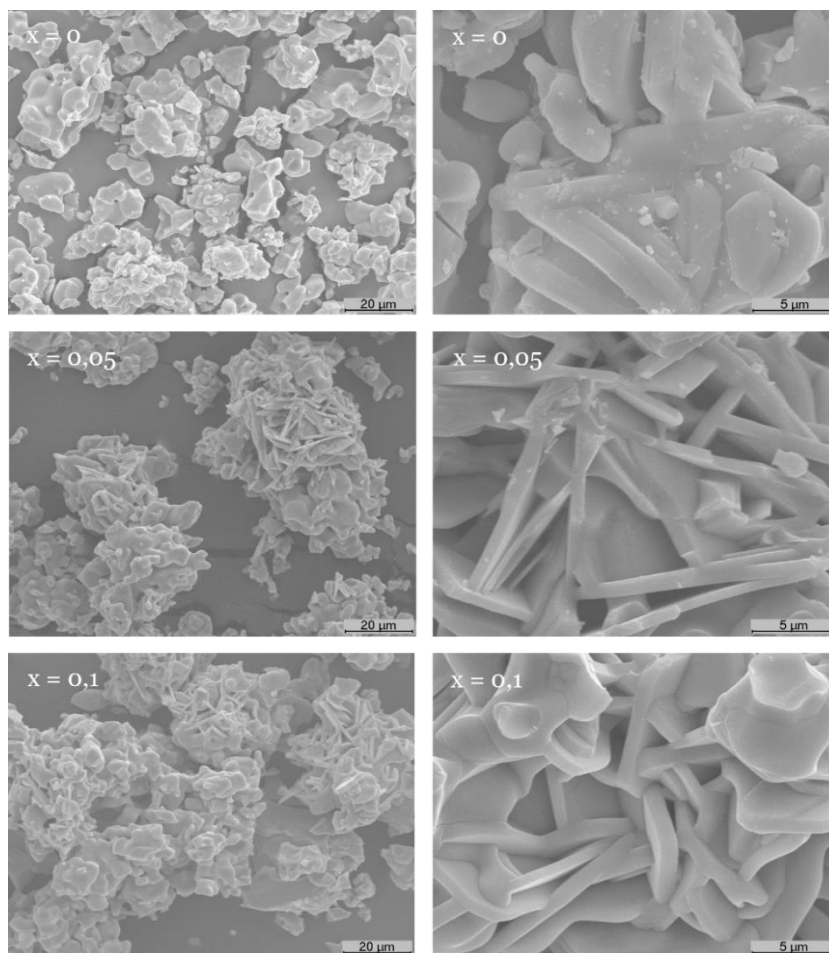


Figura 3.26 - Micrografias dos pós das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ com ampliações de 1000× na coluna da esquerda e 5000× na coluna da direita

(iii) Caracterização química

Através da análise química calculou-se a razão entre os catiões Bi/Sr, Tabela 3.27, encontrando-se os valores experimentais muito próximos dos teóricos, tendo em conta as limitações da técnica.

Tabela 3.27 – Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

x	Bi/Sr (teórico)	Bi/Sr (EDX)
0,05	0,053	0,040
0,1	0,111	0,102

(iv) Caracterização ótica

Os valores das E_g dos óxidos com $x = 0,05$ e $0,1$ encontram-se enunciados na Tabela 3.28, juntamente com o valor obtido para a “mãe”, encontrando-se os respectivos espectros de refletância difusa e determinações da E_g nas Figuras II.18 e II.19 no apêndice II. Os valores encontram-se dentro da ordem de grandeza do obtido para o SrFeO_3 , demonstrando que a introdução do íon de bismuto não alterou de forma significativa, ou sequencial, a largura da banda de gap destes materiais.

Relativamente à cor, todas as amostras apresentam coloração cinzenta semelhante, visível na representação da cor na Tabela 3.28, onde também se encontram os respectivos parâmetros da cor e o erro cromático. Os valores de ΔE_{ab}^* foram calculados em relação à perovskite “mãe” e em relação à amostra anterior, para os óxidos parcialmente substituídos. Os valores de ΔE_{ab}^* calculados em relação à “mãe” indicam uma diferença de cor detetada pelo olho humano. Contudo, entre os dois óxidos, $x = 0,05$ e $0,1$, este valor encontra-se baixo, indicando que entre estas amostras não se deteta diferença de cor.

Tabela 3.28 - Valores das E_g e representação cromática, com os respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” ($x = 0$) e da amostra anterior

x	E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	h / °	ΔE_{ab}^* “mãe”	ΔE_{ab}^* anterior
0,00	3,37		45,488	-0,586	-3,455	3,505	80,374	0,0	-
0,05	3,42		41,619	-0,766	-3,476	3,559	77,566	3,9	-
0,10	3,27		42,144	-0,313	-4,143	4,154	85,674	3,4	1,0

Na Figura 3.27, encontra-se a representação da distribuição cromática a 3D e 2D, das cores das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, no espaço de cor CIELAB de 1976. Para facilitar a visualização das diferenças da cor foi usada nos gráficos da figura uma representação em falsa-cor nas marcas das posições cromáticas. Para isso efetuou-se um deslocamento da cromaticidade ($\times 7,5$ do valor real), aumentando-se a saturação da cor das amostras. Através da análise destas representações, é possível verificar que as cores das amostras se encontram relativamente próximas entre si, posicionando-se perto da zona do azul no quadrante azul/verde. Ao aumento do valor de x encontra-se associada uma

diminuição da luminosidade L^* e uma aproximação ao eixo b^* , conferindo-lhe uma coloração cinzenta (desaturada), na zona do azul.

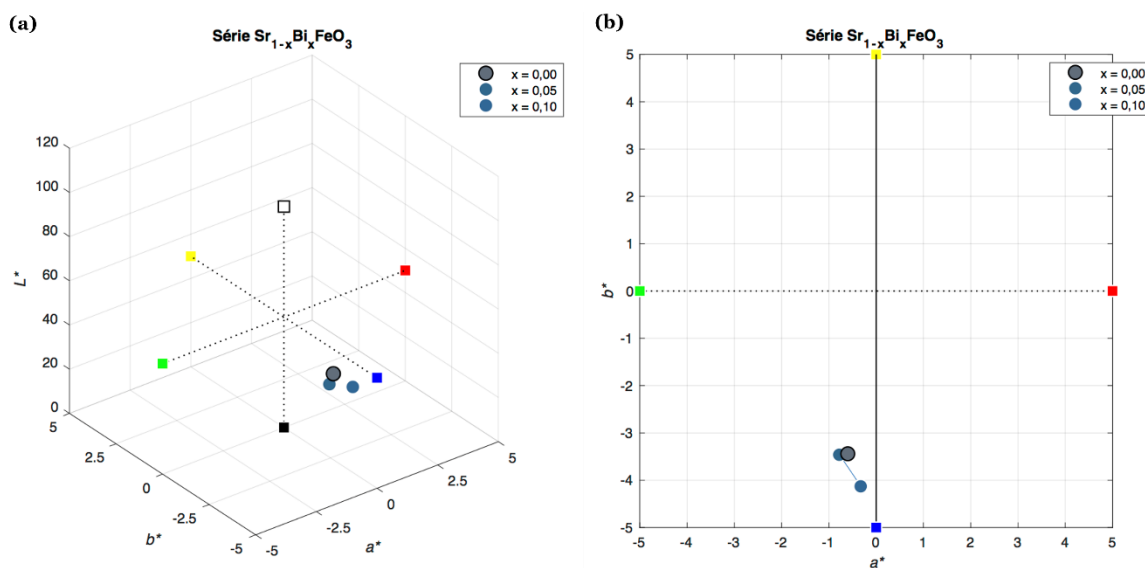


Figura 3.27 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, em função de x , no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

3.2.3.3 Série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

A série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ foi obtida através da substituição parcial do titânio pelo ferro entre as duas perovskites “mãe” SrTiO_3 e SrFeO_3 , com valores de $y = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ e $0,9$. Todas as perovskites foram sintetizadas com rendimentos $> 98\%$. Na Tabela 3.29 encontram-se os valores de rB e t , obtidos para esta série, sendo possível verificar uma diminuição do parâmetro t com o aumento da quantidade de ferro. Esta diminuição encontra-se associada ao aumento do valor de rB , resultante da substituição do ião Ti^{4+} , com raio $0,0605$ nm, pelo Fe^{3+} de maiores dimensões, $0,0645$ nm. Relativamente ao fator de tolerância, os valores calculados inserem-se no intervalo para a formação da estrutura tipo perovskite.

Tabela 3.29 - Valores do rB e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

y	rB / nm	t
0	0,0605	1,002
0,1	0,0609	1,000
0,3	0,0617	0,996
0,5	0,0625	0,992
0,7	0,0633	0,988
0,9	0,0641	0,984
1	0,0645	0,982

(i) Caracterização estrutural

Na Figura 3.28 encontram-se os difratogramas das amostras finais da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com $y = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1 .

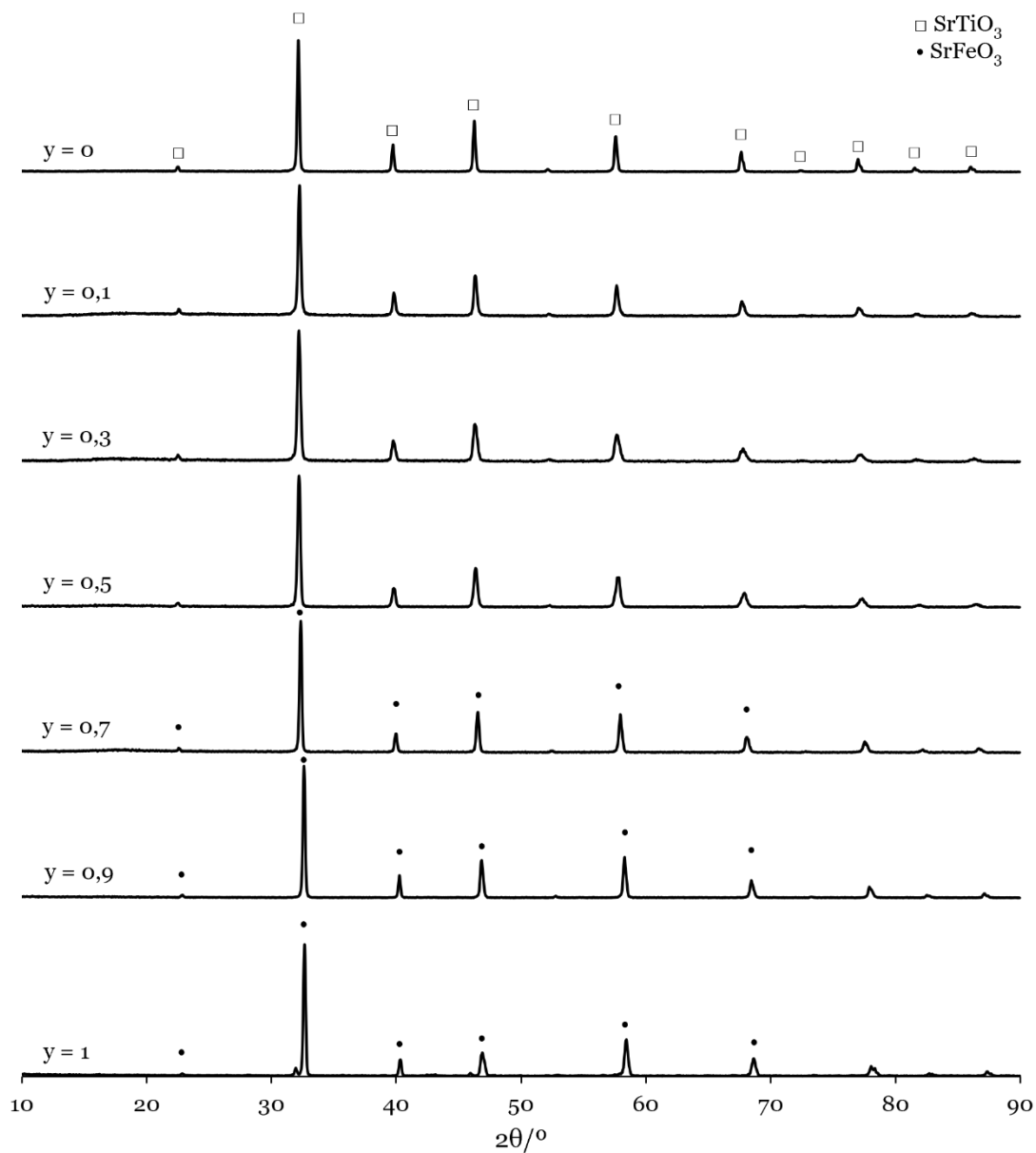


Figura 3.28 - Difratogramas de raios X das amostras pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Nos difratogramas apresentados verifica-se a presença de uma fase cristalina predominante, para cada amostra, ao longo de toda a série, identificada como pertencente à simetria cúbica das “mães” SrTiO_3 ou SrFeO_3 . As indexações relativas aos picos de difração das amostras foram realizadas de acordo com a simetria cúbica da perovskite “mãe” SrTiO_3 (grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#35-0734) (Anexo)) para $y \leq 0,5$ e de acordo com a simetria cúbica da perovskite “mãe” SrFeO_3 (grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#34-0638) (Anexo)) para $y \geq 0,7$, encontrando-se os resultados nas Tabelas I.21

a I.25, no apêndice I. A identificação de uma única fase cristalina indica a formação de uma solução sólida ao longo desta série, devido à solubilidade completa do ferro e do titânio na estrutura. Esta solubilidade está associada às dimensões semelhantes entre os cátions Ti^{4+} (0,0605 nm) e Fe^{3+} (0,0645 nm) e ao facto de os extremos da série (as “mães” SrTiO_3 e SrFeO_3) possuírem a mesma estrutura cristalina (cúbica) (West 2014).

Os valores do parâmetro de malha, a , e do volume da célula unitária, enunciados na Tabela 3.30, diminuem com o aumento da quantidade de ferro presente na perovskite. Este comportamento encontra-se concordante com o reportado na literatura (Ghaffari et al. 2012a e Ghaffari et al. 2012b).

Relativamente ao valor do diâmetro médio do cristalito, não se observa nenhuma tendência associada ao aumento do valor da quantidade de ferro na perovskite, encontrando-se todos os valores obtidos entre 58,56 e 77,95 nm.

Tabela 3.30 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ indexada numa simetria cúbica

y	d / nm	a / nm	V / nm³
0	78	0,3915	0,06001
0,1	62	0,3912	0,05986
0,3	59	0,3908	0,05968
0,5	62	0,3900	0,05933
0,7	74	0,3897	0,05920
0,9	73	0,3875	0,05820
1	73	0,3867	0,05784

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.29 encontram-se as micrografias obtidas por MEV das amostras dos pós da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ com $y = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1. Observa-se uma perda da homogeneidade com o aumento da quantidade de ferro na estrutura da perovskite, com o aparecimento de grãos de formas e dimensões diferentes. A esta perda de homogeneidade alia-se um aumento gradual do tamanho dos grãos, desde as poucas centenas de nm para $y = 0$, até valores superiores a 2 μm para as amostras com $y \geq 0,7$.

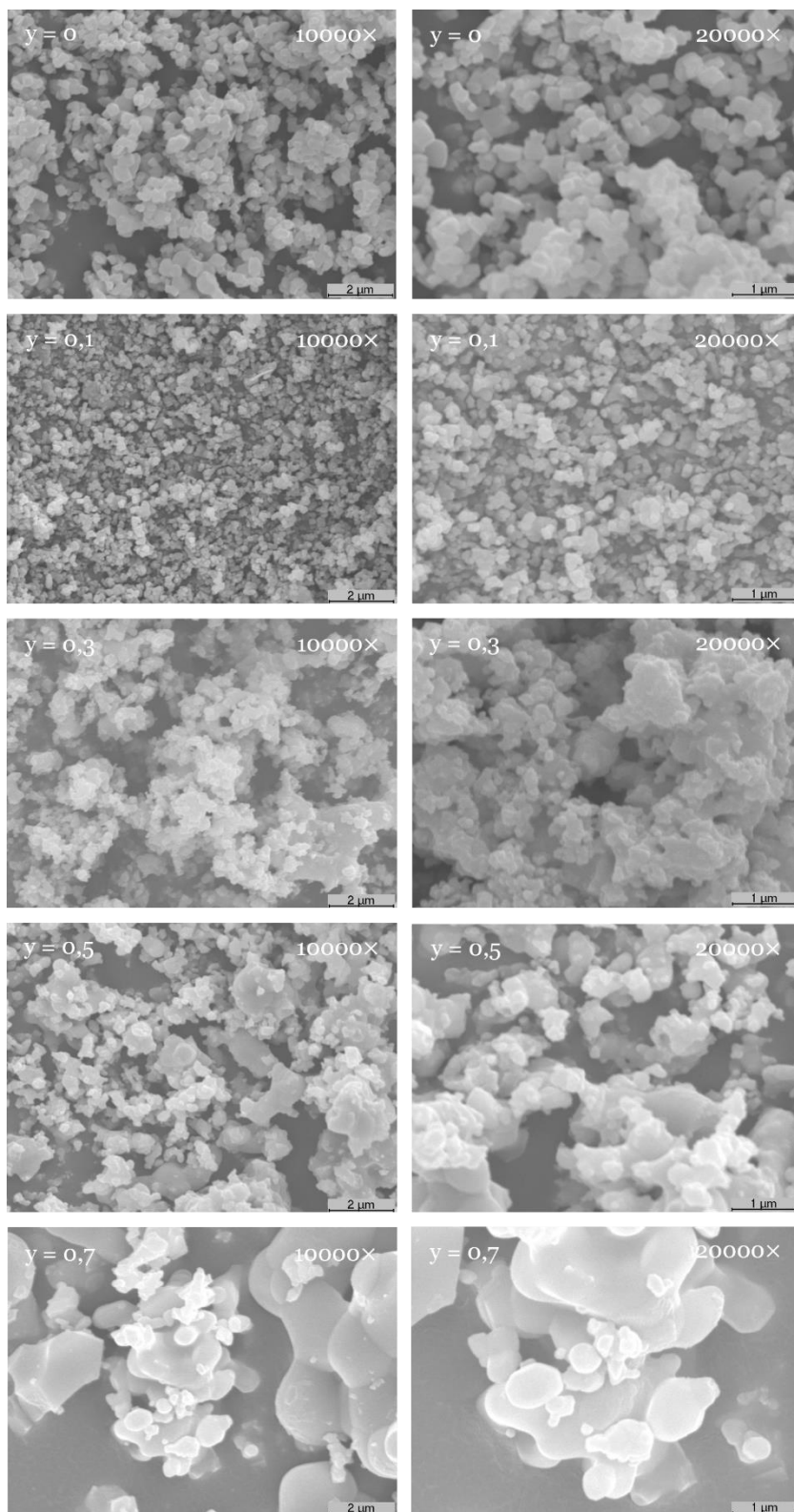


Figura 3.29 – Micrografias dos pós das amostras da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

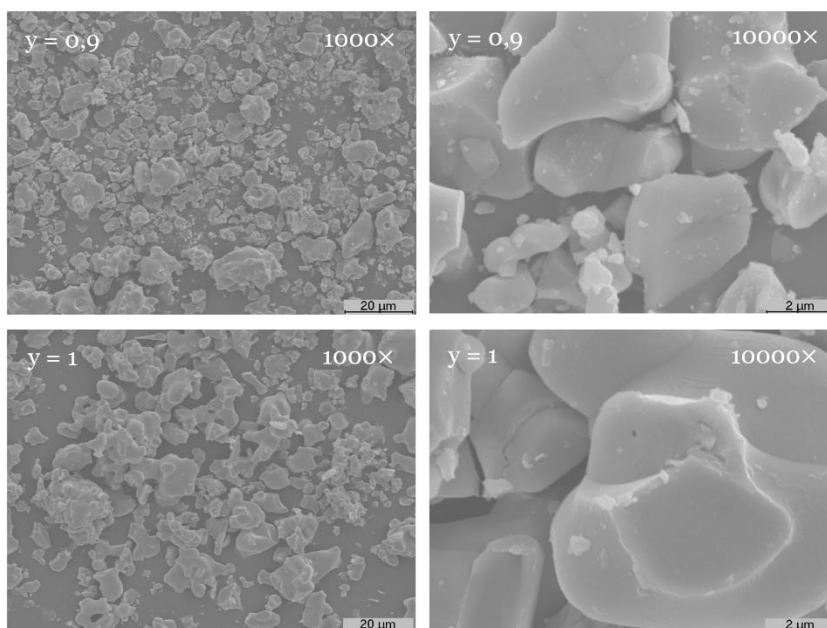


Figura 3.29 – Continuação

(iii) Caracterização química

Através da análise química obteve-se a percentagem atômica relativa dos elementos, que permitiu calcular a razão entre os cátions Fe/Ti, encontrando-se os resultados na Tabela 3.31. Os valores obtidos, experimentalmente, encontram-se próximos dos teóricos, o que poderá estar associado ao facto de os dois elementos em questão possuírem massas atômicas não muito diferentes ($M(\text{Ti}) = 47,867 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Fe}) = 55,845 \text{ g mol}^{-1}$), resultando em erros de determinação da massa relativa não muito diferentes entre si.

Tabela 3.31 – Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

y	Fe/Ti (teórico)	Fe/Ti (EDX)
0,1	0,111	0,076
0,3	0,429	0,363
0,5	1,000	0,612
0,7	2,333	1,931
0,9	9,000	7,613

(iv) Caracterização ótica

Os valores das E_g obtidos para os óxidos parcialmente substituídos encontram-se na Tabela 3.32, juntamente com os valores obtidos para as perovescites “mãe”, encontrando-se os respetivos espectros de refletância difusa e determinação da E_g nas Figuras II.20 a II.24, no apêndice II. A E_g diminuiu, de uma forma geral, com o aumento da quantidade de ferro até $y = 0,5$, seguido de um aumento até ao valor de 3,37 eV da perovescite “mãe” SrFeO_3 . Rothschild et al. (2006) verificaram

uma diminuição semelhante da E_g , de 3,2 eV a 2,4 eV, com o aumento da quantidade de ferro na mesma série, entre as respectivas perovskites $\text{SrTi}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$.

No que diz respeito à cor das amostras, estas apresentam uma variação do branco ao cinzento com o aumento do valor de y . Tal como se pode observar na representação na Tabela 3.32, ao aumento do teor em ferro está aliado um escurecimento da cor das amostras. A Tabela 3.32 apresenta também os valores dos parâmetros da cor, para cada amostra, e o erro cromático calculado para as amostras com $y \geq 0,1$, em relação à perovskite anterior. Através da análise desses valores, juntamente com a representação das cores, pode concluir-se que entre amostras ocorrem mudanças de cor perceptíveis, com exceção das amostras com $y = 0,5, 0,7$ e $0,9$, onde os valores de ΔE_{ab}^* são $\leq 2,9$.

Tabela 3.32 - Valores das E_g e representação das cores, com respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h° , das amostras da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite anterior

y	E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	h°	ΔE_{ab}^* anterior
0,0	3,43		105,145	6,018	-3,696	7,063	-31,556	-
0,1	3,48		61,136	5,588	8,433	10,116	56,470	45,7
0,3	3,02		39,586	2,862	4,740	5,537	58,874	22,0
0,5	1,88		33,421	0,287	0,705	0,761	67,865	7,8
0,7	2,62		35,799	-0,752	-0,680	1,014	42,097	2,9
0,9	2,99		36,101	-0,317	-0,026	0,318	4,702	0,8
1,0	3,37		45,488	-0,586	-3,455	3,505	80,374	10,0

Na Figura 3.30, encontram-se duas representações da distribuição cromática das cores das amostras pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, no espaço de cor CIELAB 1976. Para facilitar a visualização das diferenças da cor foi usada uma representação em falsa-cor nas marcas das posições cromáticas. Para tal efetuou-se um deslocamento da cromaticidade ($\times 5$ do valor real). Através da análise destas representações confirma-se que com o aumento do valor de y diminuiu a luminosidade L^* , o que leva ao escurecimento das amostras. Com o aumento do teor em ferro, ocorrem deslocações das coordenadas dos eixos a^* e b^* , inicialmente do quadrante vermelho/azul para o amarelo/vermelho, conferindo à amostra uma coloração alaranjada, e posteriormente para o quadrante azul/verde no sentido da cor azul. As amostras com $y \geq 0,5$ encontram-se, de uma forma geral, com valores de a^* próximos, observando-se deslocações com a variação do valor de b^* .

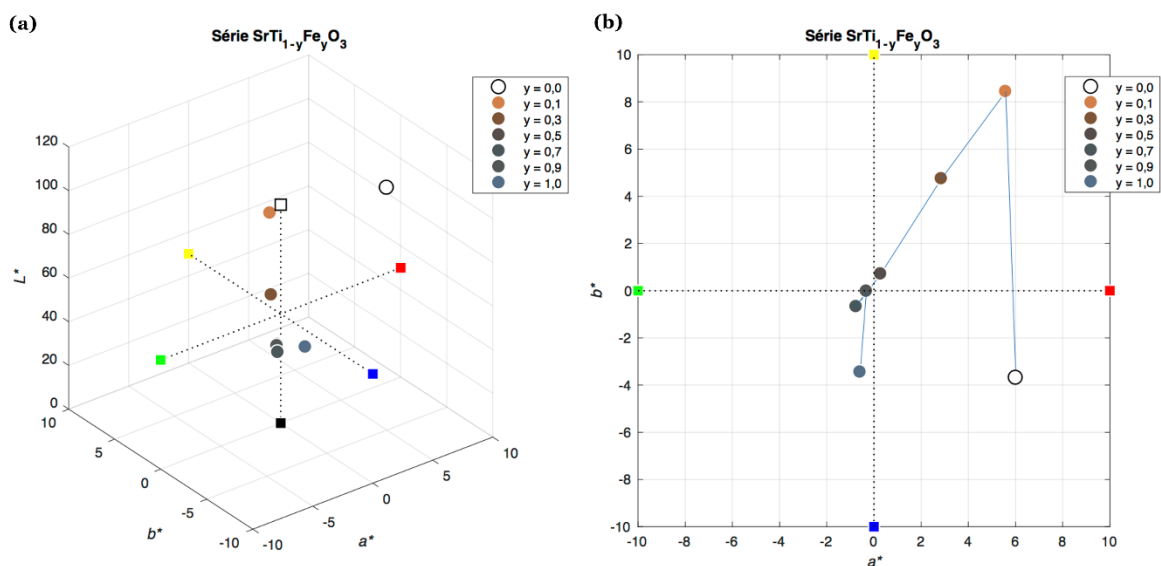


Figura 3.30 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, em função de y , no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

3.2.3.4 Série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

A série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ foi obtida através da substituição parcial do estrôncio e do titânio, na perovskite “mãe” SrTiO_3 , com os respectivos íons de bismuto e ferro, com valores de $x = 0,05$ e $0,1$ e $y = 0,1$. Estas perovskites foram sintetizadas com rendimentos $> 89\%$. Na Tabela 3.33 encontram-se os valores de rA , rB e t obtidos para esta série, onde é possível verificar uma diminuição do parâmetro t como aumento da quantidade de bismuto. Tendo em consideração que a quantidade de ferro é igual para ambas as perovskites parcialmente substituídas, a diminuição do t está associada à diminuição do rA , que resulta da introdução do íon Bi^{3+} (VIII, 0,117 nm), de dimensões inferiores ao catião Sr^{2+} (VIII, 0,126 nm). Mais uma vez, estes valores encontram-se dentro do intervalo para a formação da estrutura tipo perovskite.

Tabela 3.33 - Valores do rA , rB e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

x	y	rA / nm	rB / nm	t
0	0	0,1440	0,0605	1,002
0,05	0,1	0,1256	0,0609	0,935
0,1	0,1	0,1251	0,0609	0,933

(i) Caracterização estrutural

Na Figura 3.31 encontram-se os difratogramas das amostras finais da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e a respetiva perovskite “mãe”.

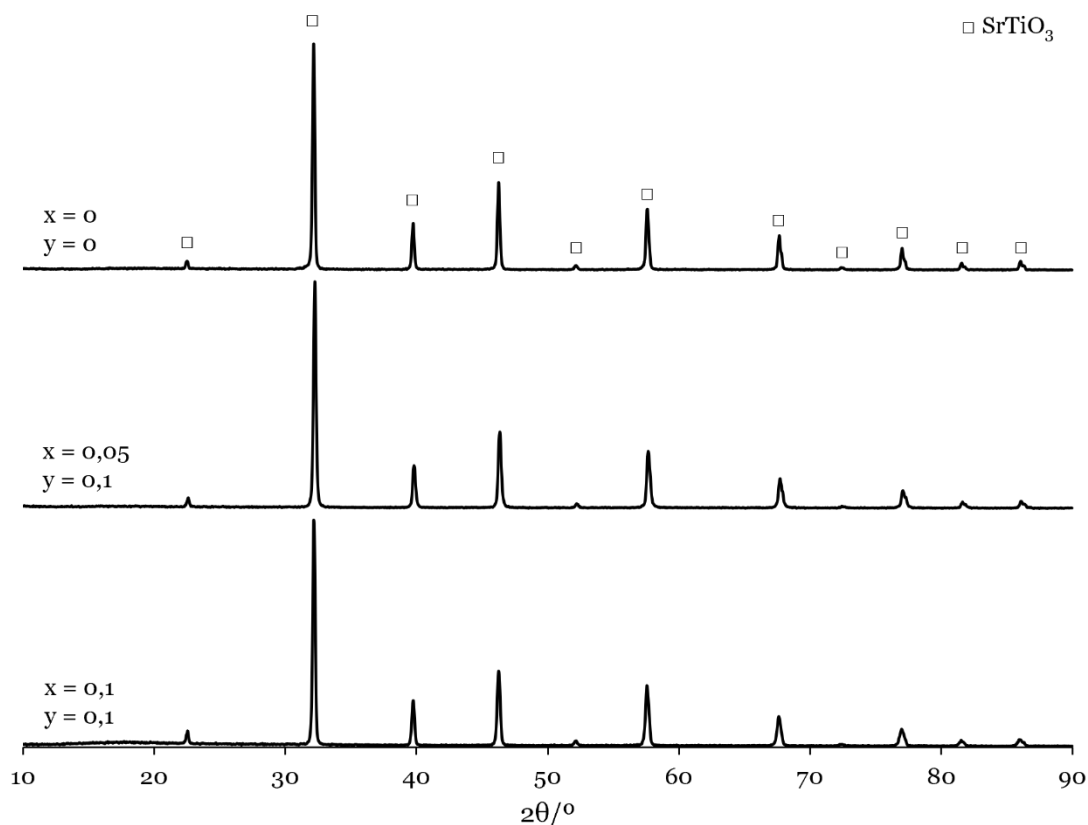


Figura 3.31 - Difratomogramas de raios X das amostras pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Analisando os difratogramas é possível verificar a presença de uma fase cristalina predominante, pertencente à simetria cúbica da perovskite “mãe” SrTiO_3 , grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (PDF#35-0734) (Anexo), indicando a solubilidade do bismuto e do ferro na estrutura tipo perovskite, quando presente nestas quantidades. As indexações dos picos de difração, dos dois óxidos parcialmente substituídos, foram realizadas de acordo com essa simetria cúbica, encontrando-se os resultados nas Tabelas I.26 e I.27, no apêndice I.

Os valores do parâmetro de malha, a , e do volume da célula unitária das perovskites parcialmente substituídas, Tabela 3.34, são muito semelhantes aos valores obtidos para a “mãe” SrTiO_3 . Este comportamento pode ser explicado pelo facto de se terem realizado substituições parciais nas duas posições A e B, onde na primeira se introduz um ião de dimensões menores que o da perovskite “mãe” e na segunda um de maiores dimensões. Estas substituições simultâneas podem resultar num equilíbrio entre as ligações iónicas na estrutura da perovskite.

Os valores do diâmetro médio do cristalito, Tabela 3.34, encontram-se entre os 69 e 78 nm, não sendo possível observar uma tendência clara entre a introdução de ambos os elementos e este parâmetro.

Tabela 3.34 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, do parâmetro de malha (a) e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ indexada numa simetria cúbica

x	y	d / nm	a / nm	V / nm^3
0	0	78	0,3915	0,06001
0,05	0,1	69	0,3912	0,05988
0,1	0,1	70	0,3916	0,06005

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.32 encontram-se as micrografias obtidas por MEV das amostras finais dos pós desta série. Tanto a morfologia como as dimensões dos grãos ($< 500 \text{ nm}$), das amostras com bismuto e ferro, são muito semelhantes às observadas para a perovskite “mãe”, tal como a tendência destes para formarem aglomerados. Sendo assim, não se verifica uma influência entre a introdução de bismuto e ferro e a morfologia e tamanho dos grãos observados.

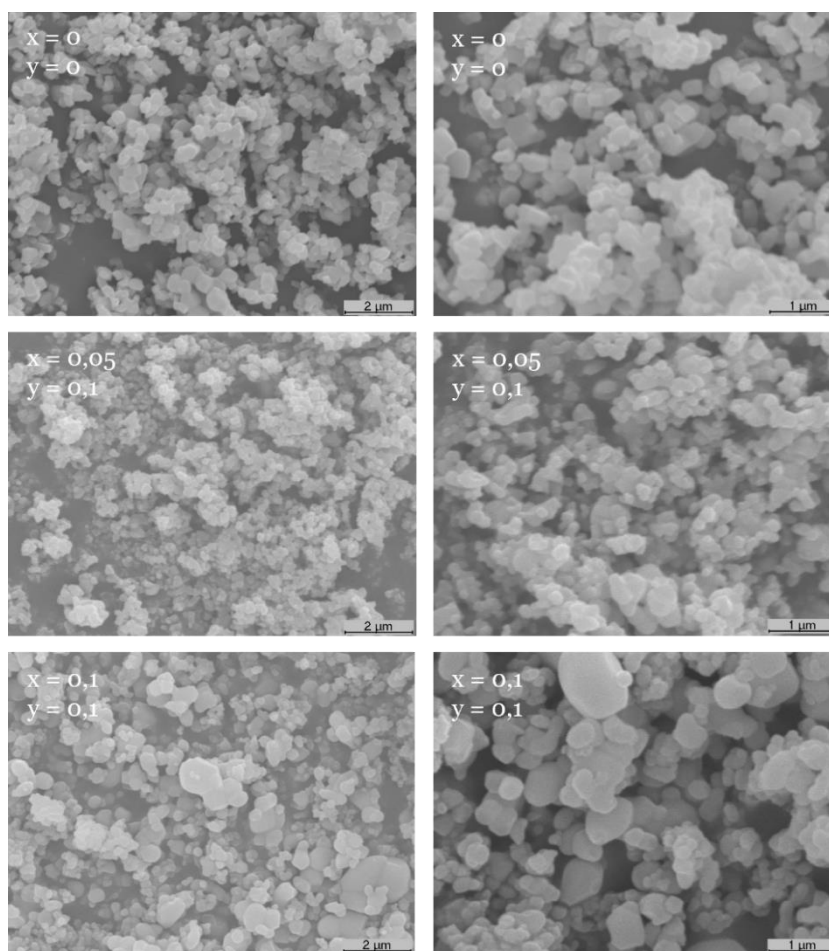


Figura 3.32 - Micrografias dos pós das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ com ampliações de 10000 $\times$ na coluna da esquerda e 20000 $\times$ na coluna da direita

(iii) Caracterização química

Através da análise química obteve-se a razão entre os cátions Bi/Sr (posição A) e Fe/Ti (posição B), encontrando-se os resultados na Tabela 3.35, juntamente com os respectivos valores teóricos. Relativamente à razão entre Bi/Sr, os valores experimentais mostraram-se inferiores aos teóricos, enquanto que, para Fe/Ti, os valores encontram-se mais próximos entre si. Estas diferenças estão, uma vez mais, associadas às diferenças das massas atômicas dos iões intervenientes, e em concordância com o observado e descrito para as séries $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ (Tabela 3.23) e $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (Tabela 3.31).

Tabela 3.35 – Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

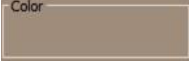
x	y	Bi/Sr (teórico)	Bi/Sr (EDX)	Fe/Ti (teórico)	Fe/Ti (EDX)
0,05	0,1	0,053	0,017	0,111	0,105
0,1	0,1	0,111	0,056	0,111	0,082

(iv) Caracterização ótica

Os valores das E_g obtidos para as perovskites parcialmente substituídos com bismuto e ferro encontram-se na Tabela 3.36, juntamente com os valores obtidos para a perovskite “mãe” SrTiO_3 , encontrando-se os respectivos espectros de refletância difusa e determinação da E_g nas Figuras II.25 e II.26, no apêndice II. Os valores obtidos para os óxidos parcialmente substituídos são, ligeiramente, inferiores ao obtido para a perovskite “mãe”.

Relativamente à cor dos pós obtidos, esta varia com a introdução de bismuto e ferro, com é possível verificar na sua representação na Tabela 3.36, juntamente com os respectivos valores dos parâmetros da cor. As diferenças de cor ΔE_{ab}^* foram calculadas em relação à perovskite “mãe” e em relação à amostra anterior, para os óxidos parcialmente substituídos. Tendo em consideração as variações observadas para as séries $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ (secção 3.2.3.1) e $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (secção 3.2.2.3), podemos inferir que o aparecimento de uma tonalidade acastanhada, nos pós obtidos, deriva da introdução do ião de ferro na estrutura da perovskite e, como a quantidade deste se mantém constante para ambos os óxidos, a tonalidade mais clara do óxido $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ deve-se ao aumento da quantidade de bismuto.

Tabela 3.36 - Valores das E_g e representação cromática, com os respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite “mãe” e da amostra anterior

x	y	E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	h / °	ΔE_{ab}^* * “mãe”	ΔE_{ab}^* * anterior
0,00	0,0	3,43		105,145	6,018	-3,696	7,063	-31,556	0,0	-
0,05	0,1	3,27		59,673	4,865	11,196	12,207	66,512	47,9	-
0,10	0,1	3,24		77,784	4,281	18,420	18,911	76,916	35,2	19,5

Na Figura 3.33, encontram-se duas representações da distribuição cromática das cores das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, no espaço CIELAB 1976. Para facilitar a visualização das diferenças da cor foi usada nos gráficos da figura uma falsa-cor nas marcas das posições cromáticas. Esta foi obtida através de um deslocamento da cromaticidade ($\times 5$ do valor real), aumentando-se a saturação da cor das amostras de forma a serem perceptíveis nos gráficos. Através destas representações verifica-se que na progressão das substituições parciais, de $x = 0$, $y = 0$, para $x = 0,05$, $y = 0,1$ e para $x = 0,1$, $y = 0,1$, ocorreu uma deslocação da cor do quadrante vermelho/azul para o amarelo/vermelho, devido, essencialmente, ao aumento do valor da coordenada b^* , resultando numa mudança de cor no sentido do amarelo.

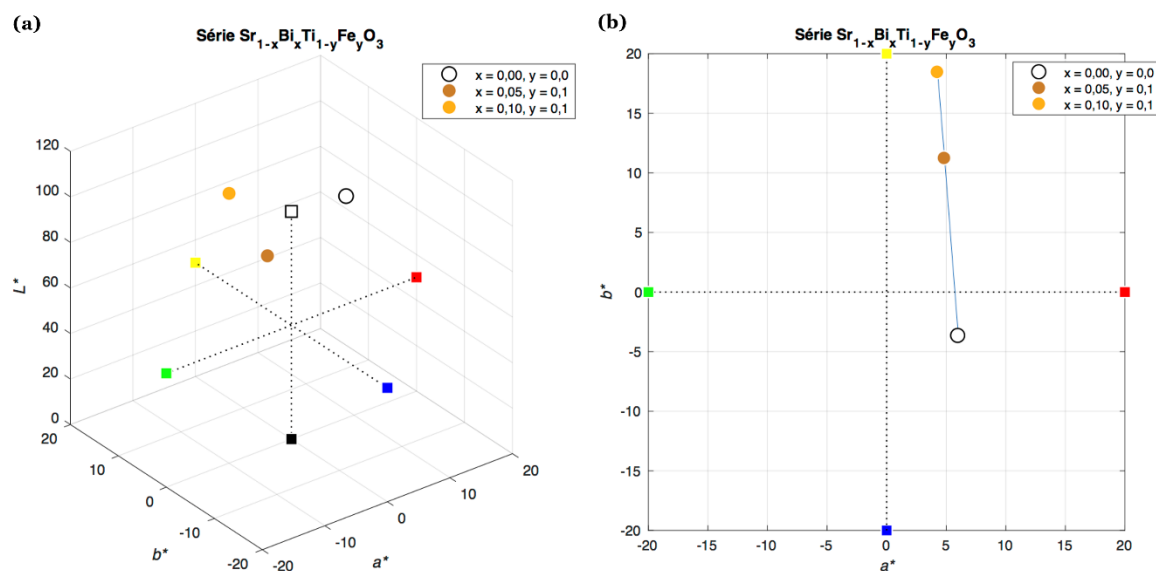


Figura 3.33 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, em função de x e de y , no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

3.2.4 Família (La,Bi)(Ti,Fe)O₃

Nesta secção são apresentados e analisados os resultados da caracterização estrutural, morfológica, química e ótica dos óxidos das séries de perovskites La_{1-x}Bi_xFeO₃ (x = 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 e 0,95) e LaTi_{1-y}Fe_yO₃ (y = 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8), pertencentes à família (La,Bi)(Ti,Fe)O₃.

3.2.4.1 Série La_{1-x}Bi_xFeO₃

A série La_{1-x}Bi_xFeO₃ foi obtida através da variação da quantidade de bismuto, na posição A, entre as duas perovskites “mãe” LaFeO₃ e BiFeO₃, com valores de x = 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 e 0,95. Todas as perovskites foram sintetizadas com rendimentos > 91%. Na Tabela 3.37 encontram-se os valores de *rA* e *t* obtidos para esta série. A diminuição do valor de *t* observada de x = 0 para x = 0,05 deve-se essencialmente ao facto de para o primeiro óxido se ter usado o *rA* como sendo o *rLa³⁺*, para a coordenação XII, 0,136 nm, e nos restantes se ter usado o valor de *rLa³⁺*, para a coordenação VIII, 0,116 nm, para o cálculo do *rA*, tal como foi explicado no início deste capítulo. Se para a perovskite “mãe” LaFeO₃ se tivesse usado o valor de *rLa³⁺* de 0,116 nm, teria sido obtido um valor de *t* de 0,885 seguido de um aumento de *rA* e *t* com o aumento do valor de x. Este aumento é verificado para x ≥ 0,05 e está relacionado com a substituição do catião La³⁺ de dimensões 0,116 nm com o catião Bi³⁺ de dimensões ligeiramente maiores, 0,117 nm. Todos os valores de *t* calculados estão dentro do intervalo de tolerância para a formação da estrutura tipo perovskite. No entanto, tal como foi observado e descrito para a perovskite “mãe” BiFeO₃ (secção 3.2.1.6), para x ≥ 0,05, os valores calculados para o fator de tolerância encontram-se dentro do intervalo 0,85 < *t* < 0,9, indicando que a posição A está a ser ocupada por catiões de dimensões menores que os interstícios formados pelos octaedros FeO₆, podendo resultar na sua inclinação e/ou rotação.

Tabela 3.37 - Valores do *rA* e do fator de tolerância de Goldschmidt, *t*, para a série La_{1-x}Bi_xFeO₃

x	<i>rA</i> / nm	<i>t</i>
0	0,1360	0,954
0,05	0,11605	0,885
0,1	0,11610	0,886
0,3	0,1163	0,886
0,5	0,1165	0,887
0,7	0,1167	0,888
0,9	0,1169	0,888
0,95	0,1170	0,888
1	0,1170	0,889

(i) Caracterização estrutural

Na Figura 3.34 encontram-se os difratogramas das amostras finais da série La_{1-x}Bi_xFeO₃, com x = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 0,95 e 1.

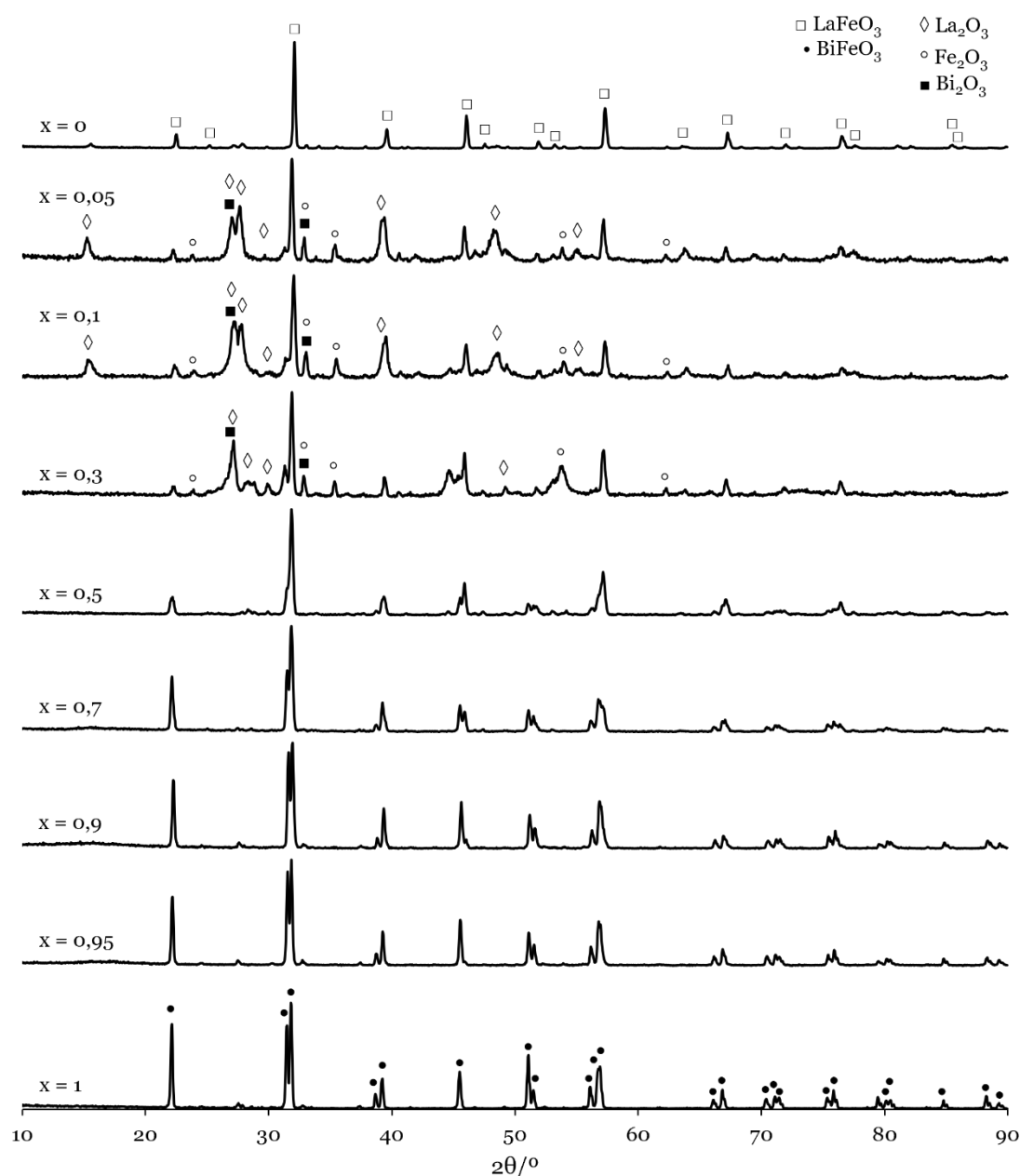


Figura 3.34 – Difractogramas de raios X das amostras pertencentes à série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

As perovskites “mães” presentes nos extremos da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ possuem estruturas cristalinas diferentes. Tal como foi identificado nas secções 3.2.1.4 e 3.2.1.6, a perovskite LaFeO_3 possui uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pbnm$ (PDF#74-2203) (Anexo) e a perovskite BiFeO_3 estrutura romboédrica, grupo espacial $R3c$ (PDF#86-1518) (Anexo). Sendo assim, com o aumento do valor de x observa-se uma mudança de fase, com a identificação de uma fase predominante ortorrômbica para $x \leq 0,3$ e a identificação de uma fase única romboédrica para $x \geq 0,5$. O mesmo comportamento foi reportado por Li et al. (2019b), na preparação de óxidos do tipo perovskite da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, com $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15$ e $0,2$) por via sol-gel. Nesse estudo, para os valores de x mais elevados, verificou-se a transformação dos picos de difração em picos duplos, característicos da

fase romboédrica. O mesmo comportamento foi observado para as amostras com $x \geq 0,5$, presentes na Figura 3.34.

Para amostras com $x = 0,05, 0,1$ e $0,3$, foram detetados picos extra, pertencente às estruturas cristalinas dos reagentes envolvidos da síntese, La_2O_3 , Fe_2O_3 e Bi_2O_3 , cujos difratogramas se encontram nas figuras III.1 a III.3, Apêndice III. A detecção dos reagentes na amostra final indica que as condições de síntese aplicadas, nomeadamente as temperaturas dos tratamentos térmicos, não foram as adequadas para a formação dos óxidos pretendidos. Numa fase inicial, para os óxidos com $x \leq 0,3$, tentou-se aplicar temperaturas de síntese idênticas às usadas para a síntese da perovskite “mãe” LaFeO_3 , após um primeiro tratamento térmico a 750°C . Após a aplicação de um segundo tratamento térmico a 900°C , detetou-se a fusão parcial do reagente Bi_2O_3 (resultados não apresentados) o que levou à repetição da síntese destes óxidos com as temperaturas apresentadas na Tabela 3.5.

As indexações relativas aos picos de difração das amostras com $x \leq 0,3$ foram realizadas de acordo com a simetria ortorrômbica da perovskite “mãe” LaFeO_3 , grupo espacial $Pbnm$ (PDF#74-2203) e das amostras com $x \geq 0,5$ de acordo com a simetria romboédrica da perovskite “mãe” BiFeO_3 , grupo espacial $R3c$ (PDF#86-1518), encontrando-se os resultados nas Tabelas I.28 a I.34, no apêndice I. Os valores dos parâmetros de malha calculados encontram-se na Tabela 3.38. A introdução do bismuto, ao longo da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, não altera de forma significativa, nem sequencial, os valores dos parâmetros de malha, encontrando-se todos dentro da mesma ordem de grandeza, na respetiva simetria.

Relativamente ao diâmetro médio do cristalito, Tabela 3.38, não se verifica nenhuma tendência para este parâmetro com a variação da quantidade de bismuto presente no óxido, tal como foi verificado para os parâmetros de malha, sendo apenas de destacar uma diminuição deste valor para os óxidos parcialmente substituídos, em comparação com os valores das “mães”.

Tabela 3.38 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, dos parâmetros de malha e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ indexada numa simetria ortorrômbica ($x \leq 0,3$) ou romboédrica ($x \geq 0,5$)

x	d / nm	estrutura	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm³
0	87	Ortorrômbica	0,5561	0,5568	0,7872	0,24372
0,05	63	Ortorrômbica	0,5579	0,5578	0,7878	0,24519
0,1	45	Ortorrômbica	0,5566	0,5568	0,7870	0,24391
0,3	63	Ortorrômbica	0,5571	0,5583	0,7891	0,24544
0,5	56	Romboédrica	0,5579	-	1,3882	0,37413
0,7	64	Romboédrica	0,5590	-	1,3906	0,37627
0,9	66	Romboédrica	0,5586	-	1,3885	0,37519
0,95	70	Romboédrica	0,5590	-	1,3898	0,37608
1	73	Romboédrica	0,5591	-	1,3915	0,37670

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.35 encontram-se as micrografias, obtidas por MEV, dos pós da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, com $x = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1. Nestas observa-se que todas as amostras apresentam um aspeto heterogéneo, sendo estas compostas por grãos de diferentes morfologias e dimensões, com uma tendência generalizada para formarem aglomerados. De uma forma geral, é possível identificar uma diminuição no tamanho médio das partículas da amostra $x = 0$ para a $x = 0,05$, seguido de um aumento progressivo até $x = 1$, mais evidente para as amostras com $x \geq 0,7$.

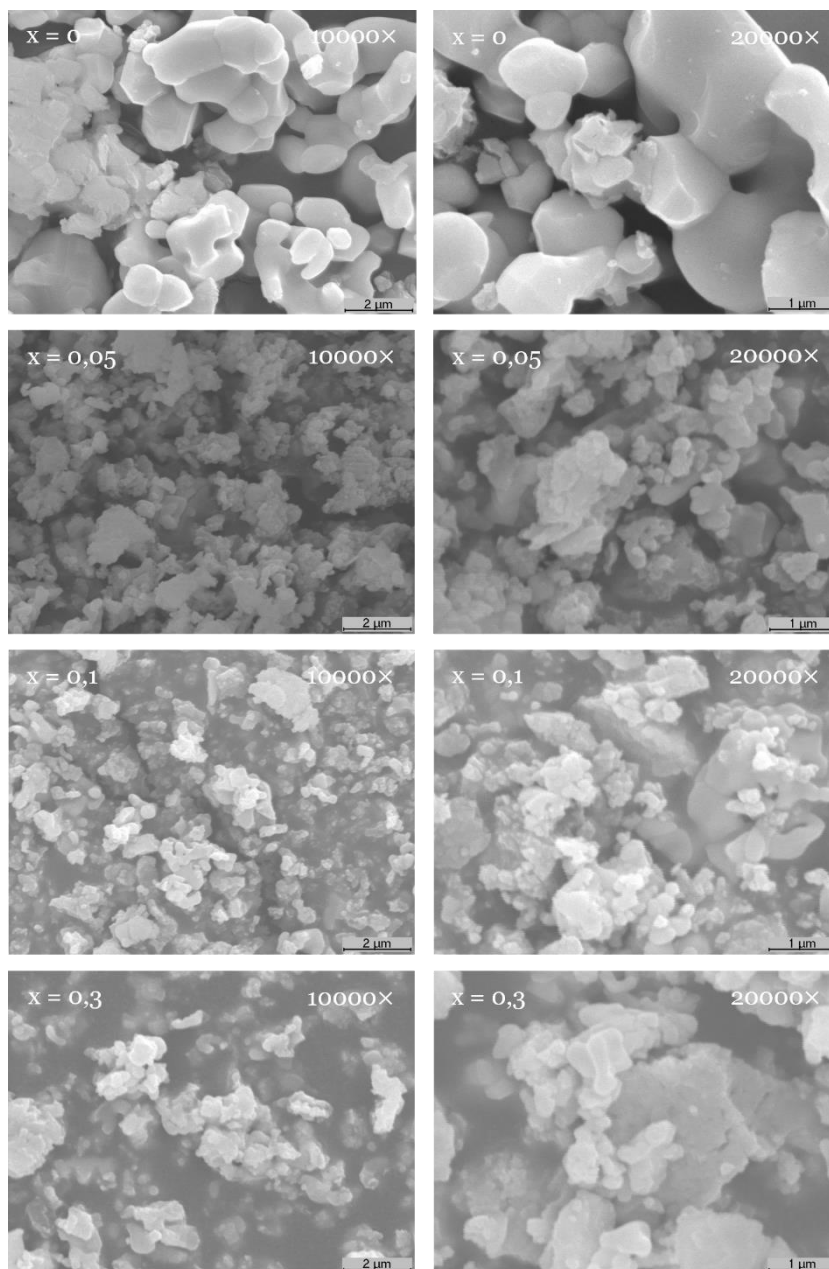


Figura 3.35 – Micrografias dos pós das amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

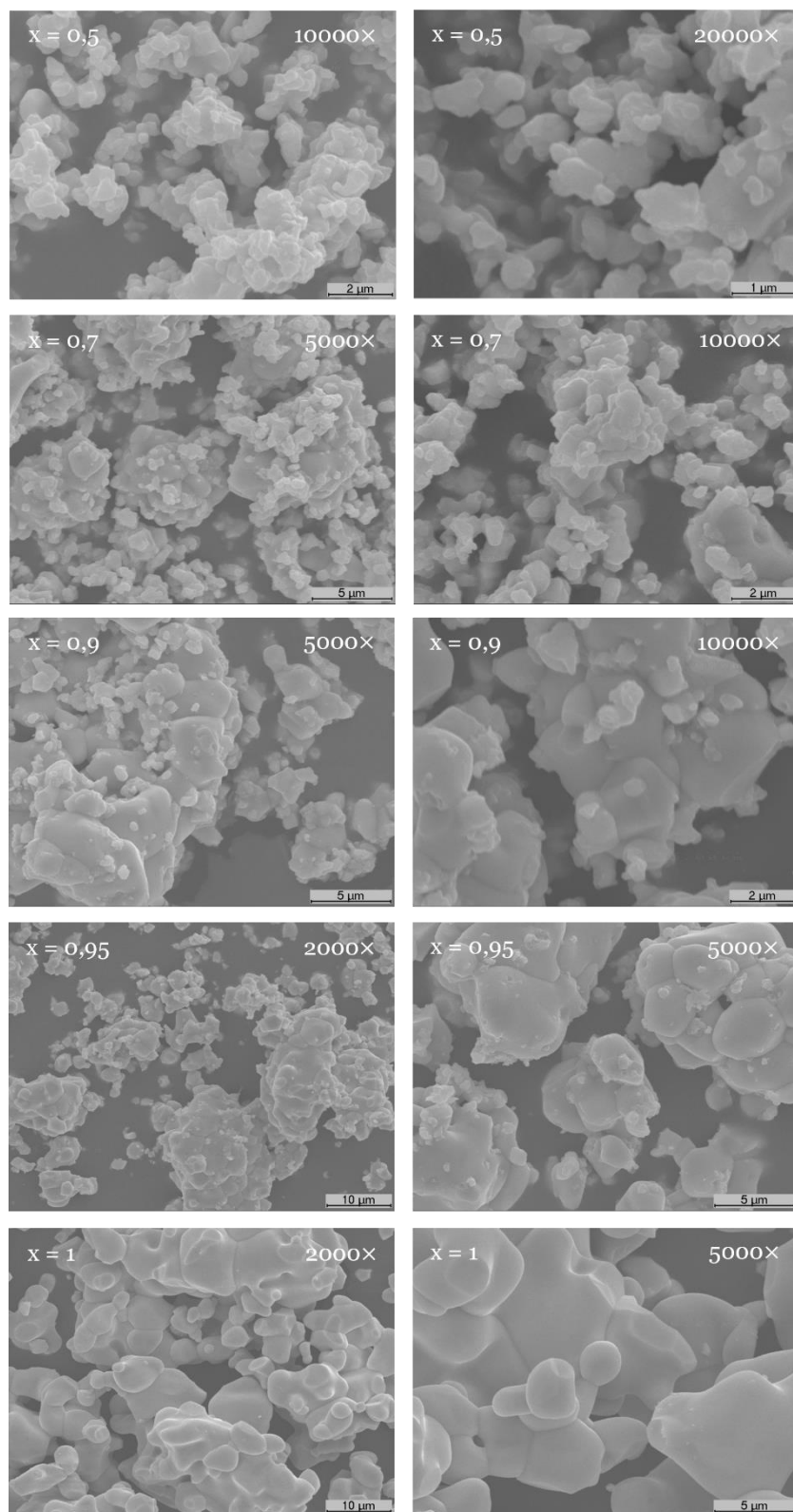


Figura 3.35 – Continuação

(iii) Caracterização química

Através da análise química obteve-se a percentagem atômica relativa dos elementos e calculou-se a razão entre os catiões Bi/La, encontrando-se os valores obtidos na Tabela 3.39, juntamente com os teóricos. Os valores obtidos, para todas as amostras, são inferiores aos teóricos. Para as amostras com $x \leq 0,3$, esta diferença pode ser explicada pela presença de outras fases nas amostras finais, relativas aos reagentes não convertidos durante a síntese. No entanto, para $x \geq 0,5$, a diferença entre os valores teóricos e obtidos aumenta significativamente com o aumento da quantidade de bismuto. Este comportamento pode estar relacionado com o erro associado à determinação das massas relativas dos elementos de massa atômica mais reduzida, juntamente com um elemento de massa atômica muito superior ($M(\text{Bi}) = 208,98 \text{ g mol}^{-1}$).

Tabela 3.39 – Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

x	Bi/La (teórico)	Bi/La (EDX)
0,05	0,053	0,039
0,1	0,111	0,046
0,3	0,429	0,354
0,5	1,000	0,409
0,7	2,333	1,470
0,9	9,000	4,042
0,95	19,000	9,711

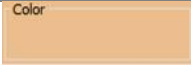
(iv) Caracterização ótica

Os valores das E_g obtidos para as perovskites parcialmente substituídas com bismuto encontram-se na Tabela 3.40, juntamente com os valores obtidos para as perovskites “mãe”, LaFeO_3 e BiFeO_3 , encontrando-se os respectivos espectros de refletância difusa e a determinação da E_g nas Figuras II.27 a II.33, no apêndice II. A introdução inicial de bismuto na estrutura da perovskite “mãe” LaFeO_3 resulta num aumento do valor da E_g , de 2,20 eV a 3,33 eV, aliado também à produção de pós com cores mais claras, quando em comparação com a “mãe”. Para as amostras com $x = 0,05, 0,1$ e $0,3$, é de salientar que foram detetadas fases secundárias, com elevada intensidade, pertencentes aos reagentes. Esta presença pode influenciar tanto a cor como o valor da E_g . Para $x \geq 0,5$ os valores de E_g são todos da mesma ordem de grandeza, com uma ligeira diminuição aliada ao aumento do valor de x (de 2,22 a 2,09 eV).

A representação da variação da cor das amostras pertencentes à série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ encontra-se na Tabela 3.40, juntamente com os valores dos parâmetros da cor e o erro cromático, calculado em relação à amostra anterior, para todos os óxidos com $x \geq 0,05$. Relativamente à cor dos pós obtidos, é possível verificar que os óxidos com $x = 0,05, 0,1$ e $0,3$ possuem uma tonalidade mais clara, em tons de bege com tendência para o amarelado, para a última, quando em comparação com o resto da série.

Esta diferença pode estar associada com a presença de várias fases extra, relativas aos reagentes, nas amostras finais. Para as restantes amostras, $x \geq 0,5$ observa-se um escurecimento gradual com o aumento da quantidade de bismuto, com uma variação de cor do acastanhado, próximo do observado para a “mãe” LaFeO_3 , até ao acinzentado, próximo da “mãe” BiFeO_3 .

Tabela 3.40 - Valores das E_g e representação cromática, com os respetivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite anterior

x	E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	$h / ^\circ$	ΔE_{ab}^* anterior
0,00	2,20		62,852	21,855	30,225	37,299	54,130	0,0
0,05	3,20		81,204	9,943	30,148	31,745	71,745	21,9
0,10	3,33		80,057	10,758	30,226	32,084	70,408	1,4
0,30	2,94		76,941	15,396	46,489	48,973	71,676	17,2
0,50	2,22		58,642	27,572	37,309	46,391	53,534	23,7
0,70	2,21		53,587	22,641	23,824	32,866	46,459	15,2
0,90	2,11		46,899	12,157	7,980	14,542	33,280	20,1
0,95	2,09		45,510	8,805	3,284	9,397	20,452	5,9
1,00	2,00		44,363	4,756	-1,736	5,063	-20,055	6,6

Na Figura 3.36 encontram-se duas representações da distribuição cromática das cores das amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, no espaço CIELAB 1976. A cor representada nos gráficos corresponde às coordenadas de L^* , a^* e b^* , com o valor real da cromaticidade. Através destas visualizações é possível verificar que ocorre um aumento inicial do valor da luminosidade, até $x = 0,1$, seguido de uma diminuição até $x = 1$. Esta variação é perceptível, pela cor mais clara das amostras iniciais, seguido do escurecimento da cor observada. Com o aumento do valor de x os deslocamentos nos eixos a^* e b^* ocorreram, essencialmente, no quadrante amarelo/vermelho, com uma aproximação inicial à zona do amarelo seguido de uma diminuição do valor das coordenadas a^* e b^* até valores próximos da interseção dos eixos. Esta deslocação, aliada à diminuição da luminosidade L^* , confere às amostras $x \geq 0,9$ a sua coloração cinzenta.

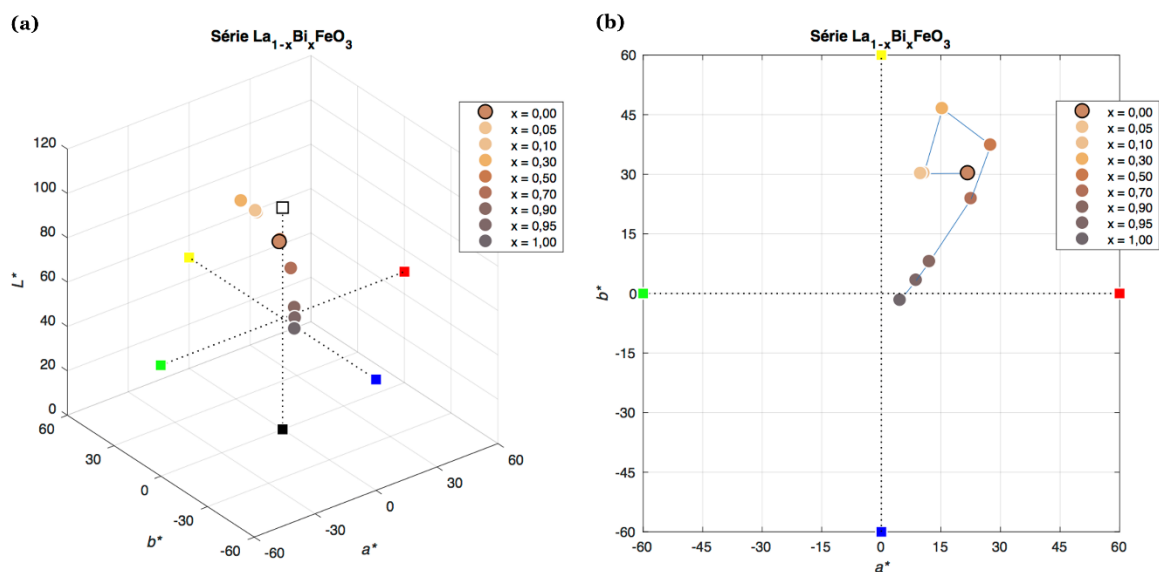


Figura 3.36 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, em função de x , no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

3.2.4.2 Série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

A série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ foi obtida através da variação da quantidade de ferro, na posição B, entre as duas perovskites “mãe” $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e LaFeO_3 , com valores de $y = 0,2, 0,4, 0,6$ e $0,8$. Todas as perovskites foram sintetizadas com rendimentos $> 85\%$. Na Tabela 3.41 encontram-se os valores de rB e t obtidos para esta série, onde é possível verificar uma diminuição no parâmetro t com o aumento da quantidade de ferro na estrutura perovskítica. Esta diminuição está associada à substituição do catião Ti^{4+} , com raio $0,0605 \text{ nm}$, por um de maiores dimensões, Fe^{3+} , com $0,0645 \text{ nm}$, e consequente aumento do valor de rB com o aumento do valor de y . Apesar da diminuição observada, ao longo da série, todos estes valores de t estão dentro do intervalo para a formação da estrutura tipo perovskite.

Tabela 3.41 - Valores do rB e do fator de tolerância de Goldschmidt, t , para a série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

y	rB / nm	t
0	0,0605	0,973
0,2	0,0613	0,970
0,4	0,0621	0,966
0,6	0,0629	0,962
0,8	0,0637	0,958
1	0,0645	0,954

(i) Caracterização estrutural

Na Figura 3.37 encontram-se os difratogramas das amostras finais da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com valores de $y = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e 1 .

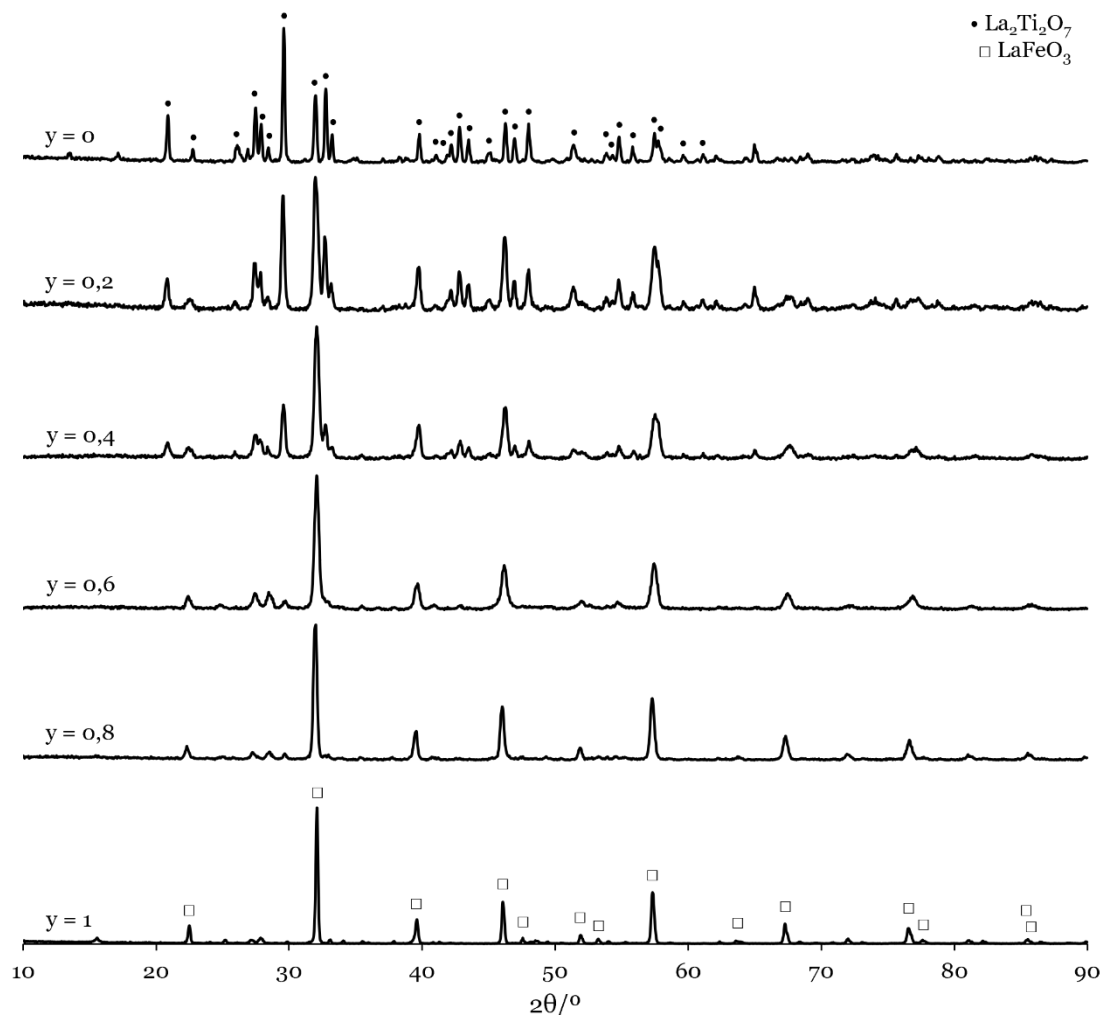


Figura 3.37 - Difratogramas de raios X das amostras pertencentes à série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

As perovskites “mãe” presentes nos extremos desta série possuem estruturas cristalinas diferentes. Para $y = 0$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, apresenta uma estrutura monoclinica, grupo espacial $P21/*$ (PDF#28-0517) (Anexo) e para $y = 1$, LaFeO_3 , apresenta uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pbnm$ (PDF#74-2203) (Anexo). Ao longo da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com o aumento da quantidade de ferro, observa-se uma transição de fase, da monoclinica para a ortorrômbica, visível nos difratogramas da Figura 3.37, com o desaparecimento dos picos de difração correspondentes à primeira e o aparecimento dos correspondentes à segunda. Não foram identificadas mais fases cristalinas, em adição a estas duas. As indexações dos picos de difração das amostras com $x = 0,2$ e $0,4$ foram realizadas de acordo com a simetria monoclinica da perovskite “mãe” $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e as das amostras com $x = 0,6$ e $0,8$ de acordo com a simetria ortorrômbica da perovskite “mãe” LaFeO_3 , encontrando-se os resultados nas Tabelas I.35 a I.38, no apêndice I. Os valores dos parâmetros de malha obtidos, para as duas

simetrias, encontram-se na Tabela 3.42 e apresentam-se na ordem de grandeza dos valores calculados para as “mães” correspondentes, sem se verificar uma tendência explícita com a variação gradual do valor de ferro.

Relativamente ao diâmetro médio do cristalito (Tabela 3.42), com exceção de uma diminuição significativa entre os valores das “mães” e dos óxidos parcialmente substituídos, nos últimos não se verifica nenhuma variação gradual associada à quantidade de ferro na estrutura.

Tabela 3.42 - Valores do diâmetro médio dos cristalitos, dos parâmetros de malha e do volume da célula unitária (V) para a série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ indexada numa simetria monoclinica ($y \leq 0,4$) ou ortorrômbica ($y \geq 0,6$)

y	d / nm	estrutura	a / nm	b / nm	c / nm	$\beta / ^\circ$	V / nm^3
0	79	Monoclínica	1,3061	0,5572	0,7848	98,65936	0,56459
0,2	39	Monoclínica	1,3097	0,5568	0,7853	98,61097	0,56619
0,4	37	Monoclínica	1,3081	0,5564	0,7853	98,65021	0,56509
0,6	38	Ortorrômbica	0,5562	0,5549	0,7852	-	0,24234
0,8	48	Ortorrômbica	0,5567	0,5564	0,7872	-	0,24384
1	87	Ortorrômbica	0,5561	0,5568	0,7872	-	0,24372

(ii) Caracterização morfológica

Na Figura 3.38 encontram-se as micrografias, obtidas por MEV, dos pós da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com $y = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e 1 , sendo possível observar o aspeto heterogêneo de todas as amostras, compostas por grãos de diferentes morfologias e tamanhos, com tendência para se aglomerarem. Os grãos correspondentes às amostras parcialmente substituídas apresentam dimensões médias menores que as “mães”.

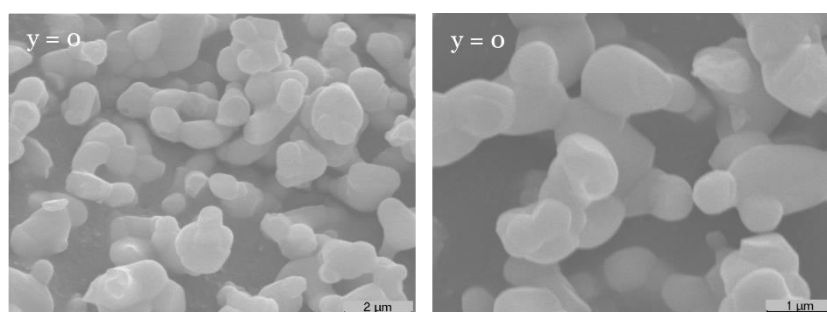


Figura 3.38– Micrografias dos pós das amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ com ampliações de $10000\times$ na coluna da esquerda e $20000\times$ na coluna da direita

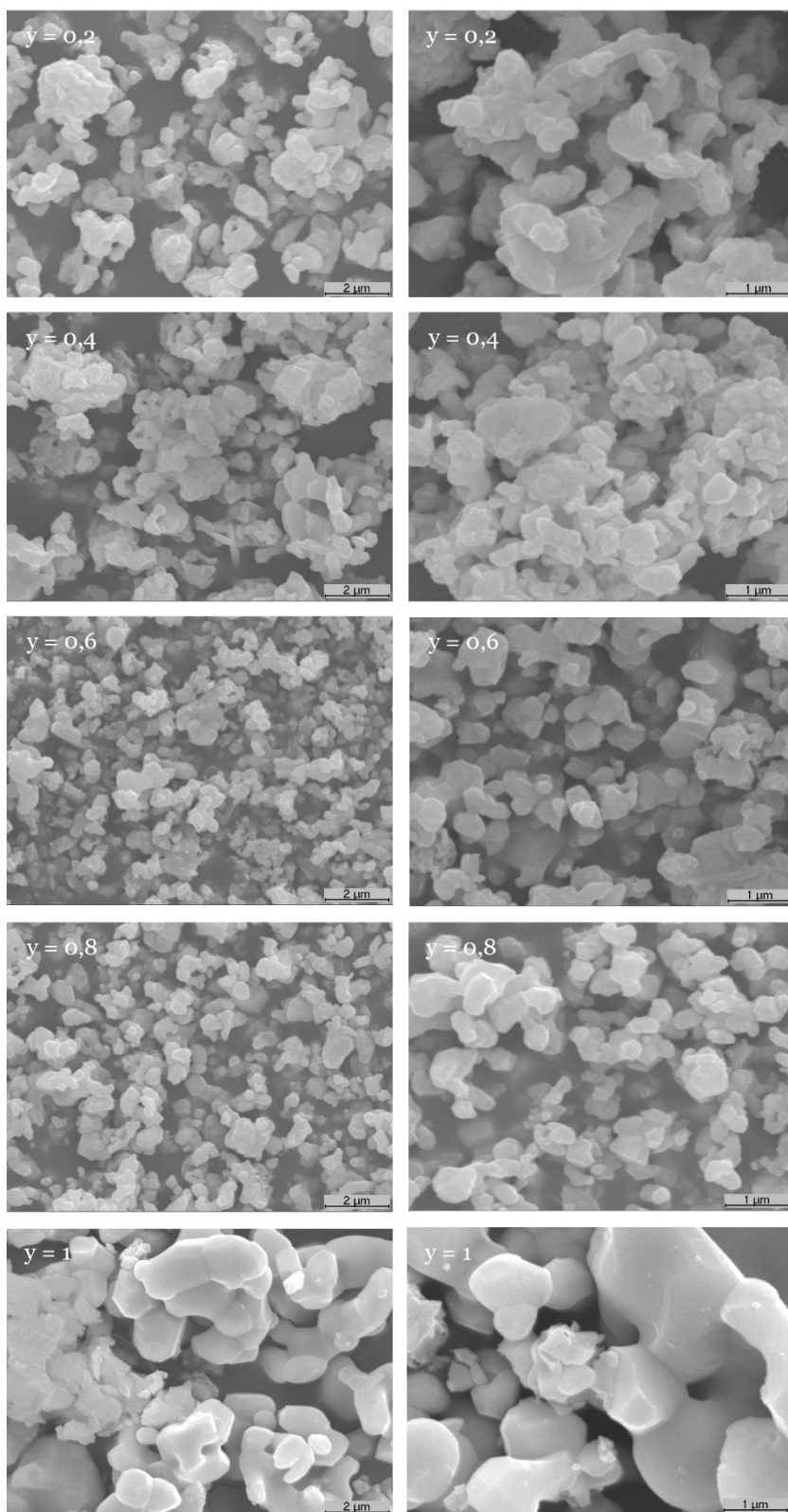


Figura 3.38– Continuação

(iii) Caracterização química

Através da análise química calculou-se a razão entre os catiões Fe/Ti, encontrando-se os valores obtidos na Tabela 3.43, juntamente com os teóricos. Os valores obtidos, para todas as amostras, são inferiores aos teóricos. Tal pode ser explicado pela presença de ambas as fases, monoclinica ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) e ortorrômbica (LaFeO_3), em todas as amostras parcialmente substituídas, uma com carácter predominante a outra como secundária, dependendo do valor de y .

Tabela 3.43 – Valores das razões catiónicas teóricas e obtidas por EDX para as amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

y	Fe/Ti (teórico)	Fe/Ti (EDX)
0,2	0,250	0,151
0,4	0,667	0,344
0,6	1,500	0,963
0,8	4,000	2,649

(iv) Caracterização ótica

Os valores das E_g obtidos para as perovskites parcialmente substituídas com ferro encontram-se na Tabela 3.44, juntamente com os valores obtidos para as perovskites “mãe”, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e LaFeO_3 , encontrando-se os respectivos espectros de refletância difusa e determinação da E_g nas Figuras II.34 a II.37, no apêndice II. Para as perovskites com $y = 0,2$ e $0,4$, obtiveram-se dois valores diferentes para E_g , o que pode estar associado à presença de duas fases nas amostras, uma predominante, referente à simetria monoclinica do $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e outra secundária, mas com intensidade considerável, referente à simetria ortorrômbica do LaFeO_3 . As restantes E_g calculadas diminuem com a quantidade de ferro introduzido na estrutura da perovskite, de 2,65 eV até 2,20 eV.

A representação da cor das amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ encontra-se na Tabela 3.44, juntamente com os parâmetros correspondentes de luminosidade, coordenadas a^* e b^* e valores de cromaticidade e tonalidade. O erro cromático foi calculado em relação à amostra anterior para os óxidos com $y \geq 0,2$. Relativamente à cor dos pós obtidos é possível verificar que a introdução de ferro atribui uma coloração alaranjada aos óxidos, que escurece com o aumento da quantidade presente deste ião.

Tabela 3.44 - Valores das E_g e representação cromática, com os respectivos valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h , das amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, juntamente com os valores do erro cromático, ΔE_{ab}^* , calculado em função da perovskite anterior

y	E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	h / °	ΔE_{ab}^* anterior
0,00	3,97		107,463	3,923	4,813	6,209	50,812	-
0,20	3,42; 3,90		91,483	11,860	31,675	33,822	69,473	32,2
0,40	3,31; 3,72		88,169	12,859	36,765	38,949	70,721	6,2
0,60	2,65		82,185	20,637	56,272	59,937	69,860	21,8
0,80	2,50		76,809	26,754	62,642	68,116	66,873	10,3
1,00	2,20		62,852	21,855	30,225	37,299	54,130	35,6

Na Figura 3.39, encontram-se duas representações da distribuição cromática das cores das amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, no espaço de cor CIELAB 1976. A cor representada nos gráficos corresponde às coordenadas de L^* , a^* e b^* , e valor real da cromaticidade. Através destas representações é possível observar a diminuição da luminosidade, com o aumento do valor de ferro, o que é perceptível pelo escurecimento das amostras com o aumento do valor de y . Relativamente às coordenadas de cromaticidade, a^* e b^* , observa-se que até à amostra $y = 0,8$ ocorre um deslocamento no eixo b^* com o aumento do valor deste parâmetro para uma região alaranjada, seguido de uma diminuição, verificada pela coloração mais escura e acastanhada da amostra $y = 1$, aliada também a um ligeiro aumento do valor da coordenada a^* no sentido do vermelho.

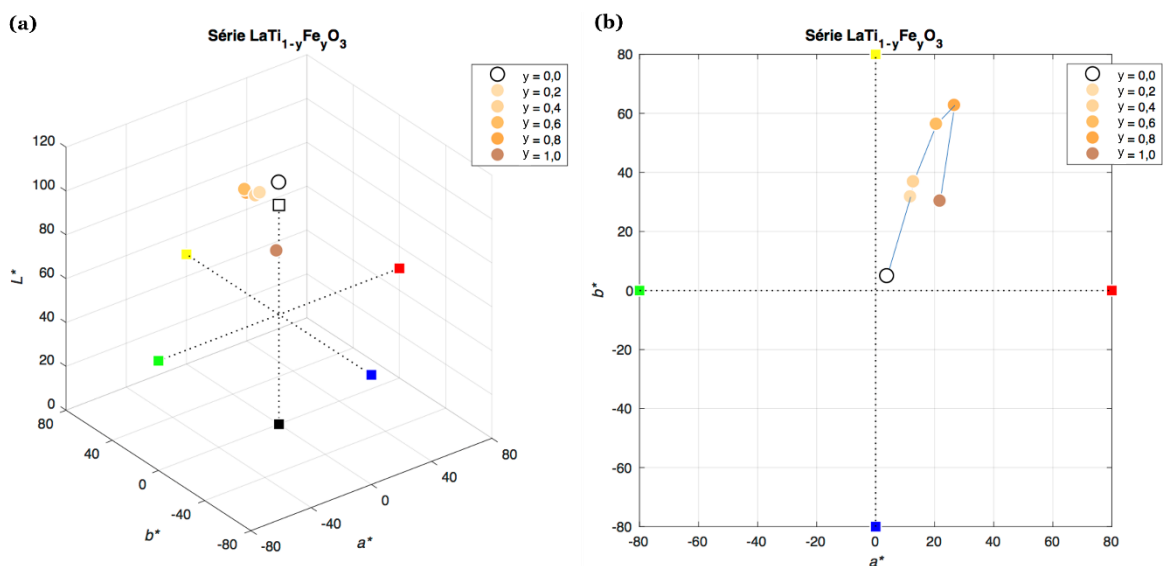


Figura 3.39 - Representação da variação da cor das amostras da série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, em função de x , no espaço de cor CIELAB 1976, a 3D em (a) e a 2D em (b)

3.3 Conclusões

O trabalho desenvolvido teve como objetivo a preparação e caracterização de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, pertencentes às famílias $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$. Todos os óxidos foram sintetizados pelo método cerâmico e caracterizados estrutural, morfológica, química, e ópticamente através das respectivas técnicas de DRX, MEV, EDX e ERD. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- A síntese das perovskites “mãe” SrTiO_3 , SrFeO_3 , LaFeO_3 e BiFeO_3 foi realizada com sucesso, com rendimentos $> 90\%$. A formação das fases correspondentes foi confirmada por DRX.
- A síntese da perovskite “mãe” LaTiO_3 não foi bem-sucedida, com a identificação da amostra obtida como pertencente à simetria monoclinica da perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. A formação desta fase poderá estar associada ao facto de a síntese se realizar numa atmosfera oxidante, ocorrendo uma compensação de carga que resulta na formação de um composto rico em oxigénio. A síntese da perovskite “mãe” BiTiO_3 também não se verificou, tendo-se identificação o pó obtido como pertencendo à simetria ortorrômbica do óxido $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, da família de compostos Aurivillius.
- Na série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, identificou-se mais do que uma fase para todos os óxidos parcialmente substituídos com La, uma predominante, referente à simetria cúbica da perovskite “mãe” e duas vestigiais. As duas fases secundárias foram identificadas como pertencentes à simetria monoclinica do $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e ao composto $\text{SrLa}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$, de estrutura desconhecida. Esta substituição parcial não provocou alterações significativas na cor das amostras, nem no valor da E_g . No entanto, verificou-se uma perda da homogeneidade morfológica para valores de $x \geq 0,2$.

- A substituição parcial do Sr pelo La, na série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, e do Sr pelo Bi, na série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, não originou alterações significativas na estrutura, morfologia, cor nem valor da E_g . Todos os óxidos sintetizados foram identificados como pertencente à simetria cúbica da “mãe” SrFeO_3 .
- Na série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, foi detetada uma fase predominante, pertencente à simetria cúbica do SrTiO_3 , em todas as amostras sintetizadas, juntamente com uma vestigial, identificada como a simetria ortorrômbica do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. A intensidade desta fase vestigial aumentou com o aumento do valor de x. O aumento do teor em bismuto não induziu alterações significativas na morfologia, cor e E_g das amostras.
- Todos os óxidos da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{FeO}_3$ foram identificados como pertencendo à simetria cúbica das perovskites SrTiO_3 ou SrFeO_3 , dependendo do valor de y. Não foram identificadas fases vestigiais. Morfologicamente, observou-se uma perda de homogeneidade e aumento do tamanho do grão como o aumento do teor em ferro. A E_g diminuiu, de ~3,4 eV a 1,88 eV, com o aumento do teor em ferro, até y = 0,5, seguido de um aumento, até 3,37 eV, com o aumento de y até 1.
- A série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ foi obtida através da substituição parcial do estrôncio e do titânio, na perovskite “mãe”, SrTiO_3 , com os respectivos íons de bismuto e ferro. As perovskites sintetizadas foram identificadas como pertencentes à simetria cúbica da perovskite “mãe”. Morfologicamente, as amostras sintetizadas apresentam-se muito semelhantes. Observou-se uma mudança na cor dos pós obtidos e uma ligeira diminuição da E_g , de 3,43 eV para 3,24 eV.
- As amostras com x = 0,05, 0,1 e 0,3, da série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, não foram sintetizadas com sucesso, tendo sido detetados picos referentes às fases cristalinas dos três reagentes, La_2O_3 , Fe_2O_3 e Bi_2O_3 . De uma forma geral, com o aumento do valor de x, nesta série, observa-se uma mudança de fase da ortorrômbica, característica do LaFeO_3 (x = 0), para a romboédrica, do BiFeO_3 (x = 1). Apesar de todos os óxidos sintetizados apresentarem uma morfologia heterogênea, observou-se uma diminuição no tamanho médio das partículas de x = 0 para x = 0,05, seguido de um aumento progressivo até x = 1. Os valores da E_g encontram-se entre os 2,00 eV e os 2,22 eV para quase todas as amostras, com exceção das três onde se identificam os picos referentes aos reagentes (x = 0,05, 0,1 e 0,3).
- Para a série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, observou-se uma mudança da fase predominante, da monoclinica para a ortorrômbica, correspondente às respectivas “mães” nos extremos da série, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e LaFeO_3 . Para as amostras com y = 0,2 e 0,4, identificou-se a presença de duas fases, uma predominante, referente à simetria monoclinica do $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e outra secundária, referente à simetria ortorrômbica do LaFeO_3 . A coexistência destas duas fases poderá justificar o cálculo de dois valores diferentes de E_g para os dois óxidos. A cor destes óxidos muda com o aumento do teor em ferro, que atribuí uma coloração alaranjada, que escurece com o aumento da quantidade do ião.

Capítulo 4

Aplicações fotoeletrocatalíticas de filmes e elétrodos de óxidos metálicos mistos do tipo peroveskite

Neste capítulo, descrevem-se os materiais e os métodos utilizados, e apresentam-se os resultados obtidos, nas aplicações fotoeletrocatalíticas de filmes e elétrodos, de óxidos metálicos mistos do tipo peroveskite.

Os trabalhos descritos foram desenvolvidos com o intuito de estudar a eficácia de métodos de imobilização das peroveskites sintetizadas, para posteriores aplicações fotoeletrocatalíticas. Este objetivo surgiu na tentativa de eliminar custos associados à recuperação de catalisadores usados em suspensão, e responder a um possível problema de contaminação das soluções pós-tratamento. Foram estudados dois métodos de imobilização. O primeiro foi testado com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, que demonstrou, em estudos anteriores (Nunes et al. 2017), atividade fotocatalítica na degradação do corante Acid Orange 7, sob radiação UV. Estas peroveskites foram imobilizadas num substrato de espuma de níquel e testadas como fotocatalisadores na presença de radiação visível. O segundo método consistiu na imobilização de óxidos pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, sob forma de pastilhas circulares, e consequente preparação de elétrodos. Este tipo de imobilização permitiu o estudo da atividade fotoeletrocatalítica dos óxidos em questão.

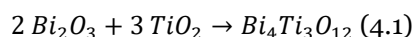
4.1 Aplicações de filmes de $\text{Ni/Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ na degradação fotocatalítica do corante AO7, sob luz visível

Os óxidos do tipo peroveskite da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com $x = 0, 0,05, 0,1$ e $0,3$, foram imobilizados sob a forma de filmes, num substrato de espuma de níquel, e testados quanto à sua atividade fotocatalítica na degradação do corante AO7, sob luz visível. A possível influência da presença da fase secundária $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, na atividade fotocatalítica, exibida pelos óxidos parcialmente substituídos com bismuto, foi testada através da preparação de dois filmes, resultantes da mistura desta fase (10% m/m) com (90% m/m) SrTiO_3 ou $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$. Os principais resultados e conclusões deste estudo foram compilados sob forma de um capítulo de livro com o título “Photocatalytic degradation of the AO7 under visible light with Bi-doped SrTiO_3 ” (Nunes et al. 2020).

4.1.1 Materiais e Métodos

4.1.1.1 Preparação e caracterização dos filmes fotocatalíticos

Para realizar o estudo da influência da fase secundária, na atividade fotocatalítica das amostras, foi necessário sintetizar o óxido $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Este foi obtido por via sólida, de acordo com o procedimento descrito na secção 3.1.1 (Figura 3.1), aplicando dois tratamentos térmicos que consistiram num aquecimento a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$, que foi mantida constante por 24 horas, seguido de um arrefecimento à temperatura ambiente. Para determinar a massa de reagentes a pesar recorreu-se à estequiometria da sua reação de formação (equação 4.1).



A amostra final foi caracterizada estrutural, morfológica e ótica através das respetivas análises de DRX, MEV e ERD. Tendo em consideração que uma das perovskites “mãe” foi identificada como $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, e para não causar ambiguidade na nomenclatura, este óxido será referido como BTO.

Os pós pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com $x = 0, 0,05, 0,1$ e $0,3$, o óxido BTO e as misturas de BTO (10% m/m) com SrTiO_3 ou $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foram imobilizadas num substrato de espuma de níquel (Good Fellow, 95% de porosidade, 95%) através do método “Slurry Paint” (Soares et al. 2012, Nunes et al. 2017), esquematizado na Figura 4.1. Os filmes foram preparados sobre um substrato com dimensões de $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$, resultando numa área geométrica de 18 cm^2 .

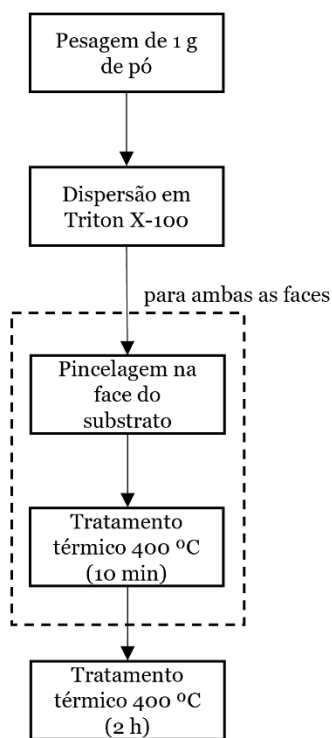


Figura 4.1 – Esquema geral do procedimento de preparação dos filmes dos óxidos do tipo perovskite pelo método “Slurry Paint”

O método “Slurry Paint” consiste na dispersão de, aproximadamente, 1 grama de cada composto, num surfactante, TritonX-100 (Aldrich), seguido da sua pincelagem numa das faces do substrato, após a qual se aplica uma temperatura de 400 °C, por 10 min. Repete-se o mesmo procedimento para a outra face do substrato. Por fim, submete-se o filme a 400 °C, durante 2 h, virando-se o filme a meio do tempo, para garantir a combustão da porção orgânica, e que apenas o óxido se encontre à superfície do substrato.

A caracterização morfológica da superfície dos filmes foi realizada por MEV (descrita na secção 3.1.2.2), recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi, modelo S-3400N, a operar a 20 keV, e sem a deposição de ouro sobre a superfície.

4.1.1.2 Ensaios de fotólise e fotocatalise do corante AO7

Condições experimentais

A atividade fotocatalítica, de cada filme preparado, foi testada na degradação de 200 mL de uma solução aquosa do corante AO7 (Sigma, 85%), de 25 mg L⁻¹, sob radiação visível, segundo a montagem experimental esquematizada na Figura 4.2. Os ensaios de fotólise e fotocatalise foram realizados sob uma agitação constante de 100 rpm, numa célula de vidro de parede dupla, com recirculação de água, e a uma temperatura controlada de 25±1 °C. Estes ensaios foram realizados durante 7 horas, sob radiação visível, fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (HOL-R, Osram), cujo espectro de emissão se encontra na Figura IV.1, apêndice IV. Cada ensaio de fotocatalise foi precedido de 1 hora de agitação, no escuro, para assegurar que se atingia o equilíbrio adsorção/desadsorção entre as moléculas do corante e a superfície do filme de fotocatalisador.

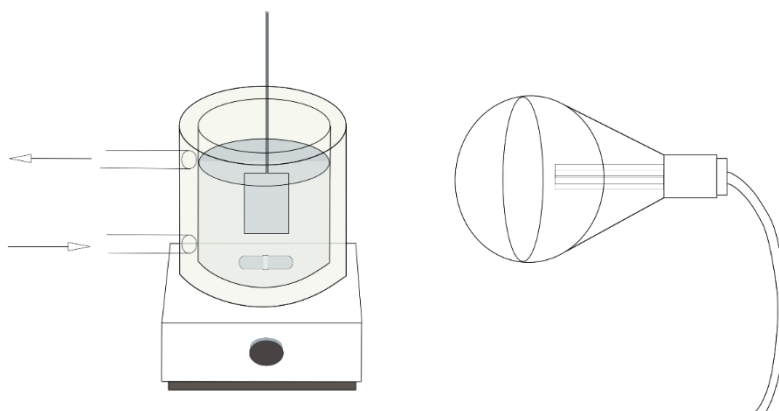


Figura 4.2 – Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica do corante AO7, com os filmes dos óxidos imobilizados sobre espuma de níquel

Para determinar a possível contribuição da radiação visível para a degradação do composto orgânico modelo, procedeu-se à realização de ensaios de fotólise, executados sob as mesmas condições experimentais, mas na ausência de filme fotocatalisador. Realizaram-se, também, ensaios de fotocatalise com o substrato de níquel (3 cm × 3 cm), para determinar a influência deste material no

processo, e tendo em consideração que o revestimento completo do substrato, pelos pós, pode não ocorrer. Todos os ensaios foram realizados em duplicado.

Monitorização dos ensaios

Os ensaios de fotólise e fotocatalise foram monitorizados em intervalos de uma hora, durante 7 horas, através da recolha de amostras de 5 mL. Nos ensaios de fotocatalise, a solução “inicial” foi deixada em agitação, com o filme submerso, durante uma hora no escuro, após o qual se retirou uma amostra, denominada de “oh”, e se ligou a lâmpada para se iniciar o processo de fotocatalise.

Todas as amostras foram submetidas a análises espectrofotométricas de absorção na gama do ultravioleta-visível (UV-Vis). Para os ensaios de degradação fotocatalítica realizados com os filmes Ni/Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO₃ e Ni/Sr_{0,7}Bi_{0,3}TiO₃, monitorizaram-se as concentrações do corante AO7 e os dois principais metabolitos da sua degradação, ácido sulfanílico e 1-amino-2-naftol, por cromatografia líquida de alta eficiência.

(i) Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta-Visível

A monitorização, dos ensaios de fotólise e fotocatalise, ao longo do tempo, foi efetuada por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Visível, utilizando um espectrofotómetro da Shimadzu, modelo UV-1800 e células de quartzo com um percurso ótico de 1,00 cm. Os espectros foram traçados num intervalo de varrimento entre 200 e 800 nm, tendo sido identificados os comprimentos de onda de absorvância máxima nas duas zonas espectrais. As bandas na zona do UV são atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ ou $n-\pi^*$ de estruturas aromática (benzénica e/ou naftalénicas) e na zona do visível atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ do sistema de ligações duplas conjugadas dos cromóforos que conferem cor ao composto.

(ii) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência de fase reversa (RP-HPLC) foi utilizada para uma avaliação semi-quantitativa do corante AO7 e de dois dos seus metabolitos de degradação, ácido sulfanílico (AS; Panreac, 99,5%) e 1-amino-2-naftol (Aldrich, 90%). A análise cromatográfica foi efetuada num sistema HPLC da Shimadzu 20A Prominece, equipado com uma unidade de desgaseificação (DGU-A5), uma bomba quaternária (LC-20 AD), um detetor espectrofotométrico de *diode array* (SPD-M20A) e um forno para colunas (CTO-20Ac). Utilizou-se uma coluna de fase reversa, com fase estacionária C18 (Merck Millipore, Purosphere STAR RP-18 *endcapped*) (5 μ m, 250 mm $\times$ 4 mm), precedida por uma pré-coluna, também de fase reversa, C18 (Merck, Purosphere STAR RP-18 *endcapped*) (5 μ m).

As condições cromatográficas utilizadas foram adaptadas de Davies et al. (2006). A fase móvel consistiu numa mistura de uma solução aquosa de 20 mM de KH₂PO₄ (Fisher Chemical, $\geq$ 99%, HPLC grade) a pH = 5 (componente A) e acetonitrilo (Fisher Chemical, $\geq$ 99,99%, HPLC grade)

(componente B). A eluição foi realizada a um caudal de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, com uma percentagem relativa de B (v/v) de 15% durante os primeiros 5 min, seguido de gradiente linear até 40% ($t = 10 \text{ min}$), tendo sido mantida esta composição até ao final do tempo de eluição ($t = 30 \text{ min}$). A temperatura da coluna foi mantida constante a 35°C e o volume de injeção foi de $100 \mu\text{L}$. A fase móvel e as amostras foram filtradas previamente com os respetivos filtros de Nylon (com tamanho de poro $0,45 \mu\text{m}$) e de polipropileno (com $0,22 \mu\text{m}$).

A deteção do AO7 e dos produtos de degradação, AS e 1A2N, foi realizada, nos respetivos, comprimentos de onda de 484 nm e 252 nm , e a sua quantificação foi efetuada de acordo com as retas de calibração apresentadas nas Figuras V.1 a V.3, no apêndice V.

4.1.2 Resultados e Discussão

4.1.2.1 Caracterização do óxido BTO

Na Figura 4.3 encontra-se o difratograma correspondente à amostra final de BTO.

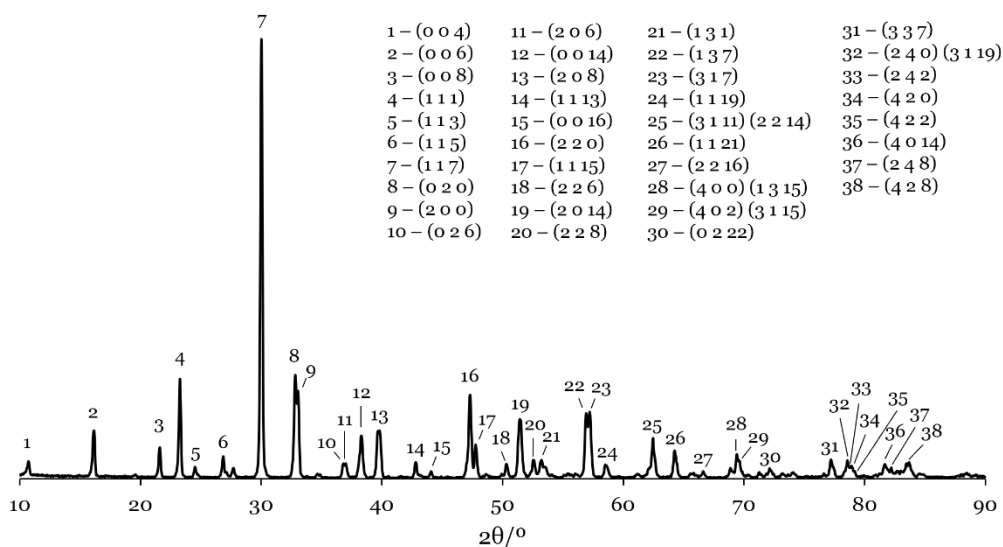


Figura 4.3 – Difratograma de raios X da amostra BTO

Através da sua análise, foi possível identificar a presença de uma fase única, pertencente à simetria ortorrômbica do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, grupo espacial $Fmmm$ (PDF#73-2181) (Anexo). A indexação dos picos de difração observados foi realizada de acordo com os índices de Miller e ângulos de Bragg correspondentes a esta simetria, encontrando-se os resultados na Tabela I.39, no apêndice I. Os valores obtidos para os parâmetros de malha, $a = 0,5414 \text{ nm}$, $b = 0,5449 \text{ nm}$ e $c = 3,2857 \text{ nm}$ ($V = 0,96938 \text{ nm}^3$), são muito semelhantes aos teóricos: $a = 0,5410 \text{ nm}$, $b = 0,5448 \text{ nm}$ e $c = 3,2840 \text{ nm}$ ($V = 0,96792 \text{ nm}^3$) (Anexo).

Na Figura 4.4 encontram-se as micrografias, obtidas por MEV, de uma amostra destes pós, sendo possível identificar o aspeto heterogêneo do grão e a sua tendência para formar aglomerados. Devido à sua morfologia irregular, as dimensões observadas variam entre as poucas centenas de nm até, aproximadamente, 2 μm .

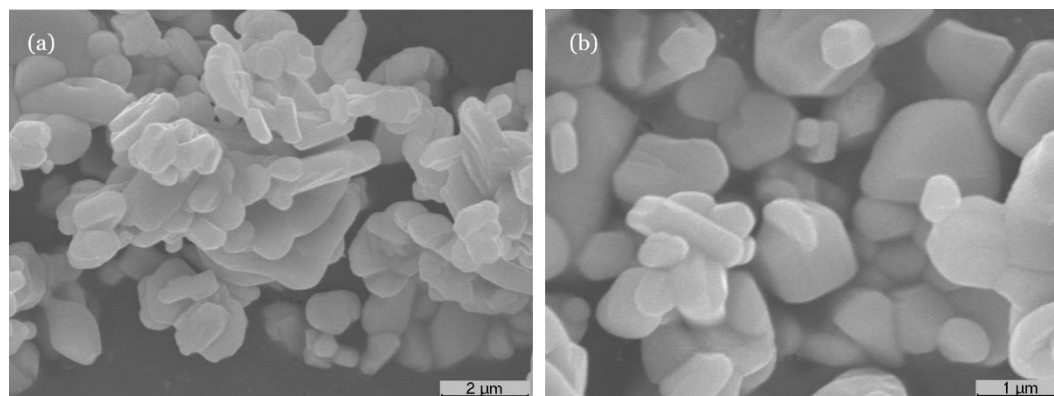


Figura 4.4 – Micrografias dos pós de BTO com ampliações de (a) 10000 $\times$ e (b) 20000 $\times$

Na Tabela 4.1 encontram-se os resultados obtidos por ERD. O espectro de refletância difusa e a determinação da E_g para a amostra de BTO encontram-se na Figura II.38, no apêndice II. O valor obtido, 3,28 eV (Tabela 4.1), encontra-se em concordância com o reportado por Chen et al. (2016) e o obtido para a perovescite “mãe” $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (secção 3.2.1.5).

Tabela 4.1 – Valor da E_g , representação da cor da perovescite BTO, e respetivos valores das coordenadas cromáticas (L^* , a^* e b^*), cromaticidade (C^*) e tonalidade (h)

E_g / eV	Cor	L^*	a^*	b^*	C^*	h / °
3,28		94,051	3,471	10,821	11,364	72,214

4.1.2.2 Caracterização dos filmes fotocatalíticos

Foram preparados sete filmes fotocatalíticos, cinco com os pós dos óxidos sintetizados, SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$ e BTO, e dois com misturas de BTO (10% m/m) com SrTiO_3 ou com $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$. A obtenção das misturas foi confirmada por DRX, Figura 4.5, antes da sua deposição no substrato de Ni, onde é possível detetar uma fase predominante, identificada como sendo a fase cúbica da perovescite “mãe” SrTiO_3 (PDF#35-0734) (Anexo), e outra fase vestigial, correspondente ao óxido $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO), identificada através da presença do pico de maior intensidade a 30,0 °.

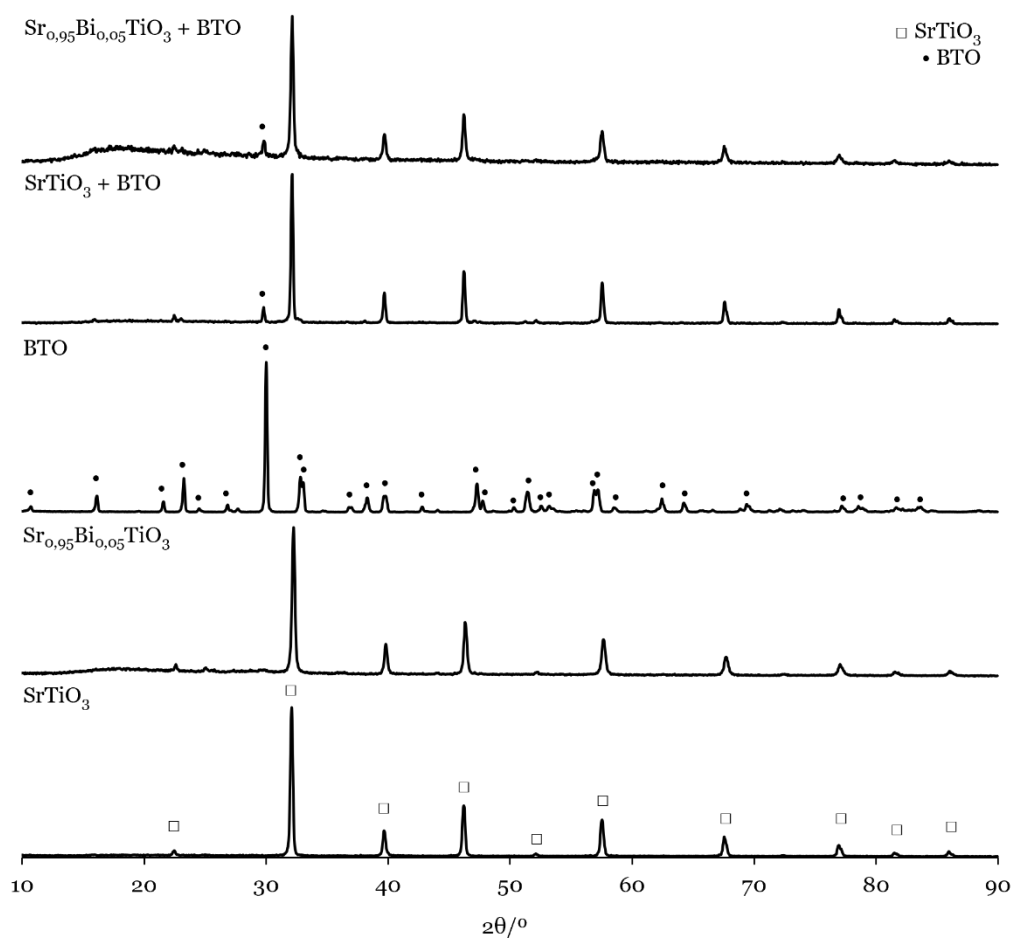


Figura 4.5 – Difratomogramas de raios X das amostras de SrTiO_3 , $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$, BTO e das misturas $\text{SrTiO}_3 + \text{BTO}$ e $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3 + \text{BTO}$

Os filmes foram depositados sobre um substrato de espuma de níquel, Figura 4.6 (a), que possui uma estrutura porosa com um tamanho médio de poro de, aproximadamente, 200 μm . Tendo em consideração que as dimensões dos grãos das amostras dos óxidos da família $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com $x = 0, 0,05, 0,1$ e $0,3$ (Figura 3.23) e do BTO (Figura 4.4), são inferiores ao tamanho médio do poro da rede de níquel, é possível afirmar que todos os pós podem ser impregnados neste substrato. Analisando as micrografias realizadas aos filmes preparados, Figura 4.6 (b) a (h), confirma-se a imobilização de todas as amostras no substrato.

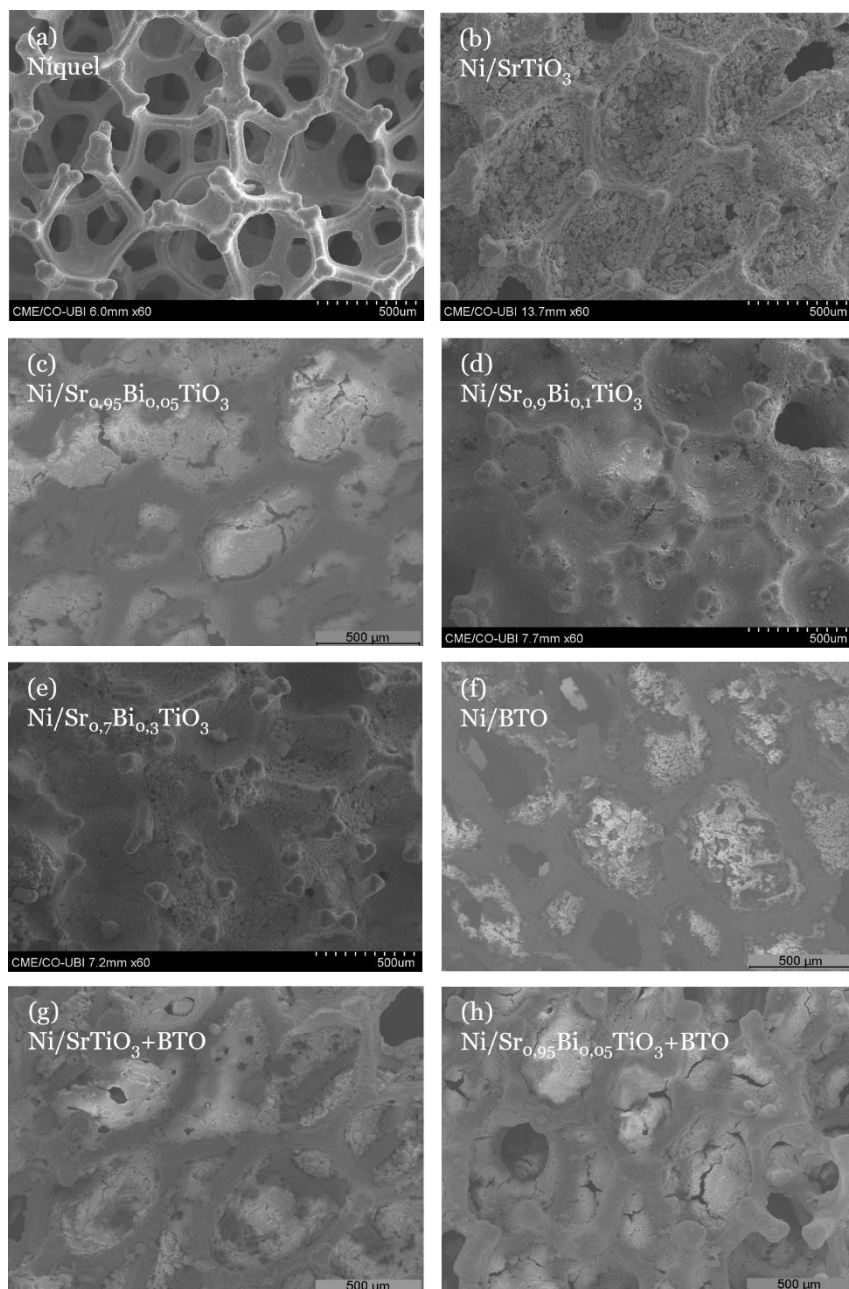


Figura 4.6 – Micrografias do substrato de níquel (a) e dos filmes fotocatalíticos (b) a (h) com ampliações de 60×

No entanto, nestas imagens observa-se a colmatação de um número significativo dos poros visíveis, em todos os filmes preparados. Esta advém da limitação da técnica de deposição aplicada, especialmente, na falta de controlo inerente à pincelagem manual de uma suspensão de pós numa superfície porosa. A colmatação dos poros vai contribuir para uma diminuição da área superficial máxima possível, que se obteria com este substrato se a deposição se realizasse apenas na superfície do metal.

4.1.2.3 Ensaios de fotólise e fotocatalise do corante AO7

(i) Atividade fotocatalítica dos filmes

A atividade fotocatalítica dos filmes preparados com os óxidos da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0,05, 0,1$ e $0,3$) foi avaliada na degradação de soluções aquosas de AO7 (25 mg L^{-1}), sob luz visível. Os resultados obtidos estão na Figura 4.7, representados como valores relativos de absorvância, da banda a 484 nm , em função do tempo. No caso dos ensaios de fotólise, não se observa nenhuma variação significativa ao longo do tempo, atingindo-se uma percentagem de redução da banda de 2,7%, após 7 horas. Estes resultados indicam que a radiação visível não contribui de forma significativa para a degradação do AO7 e encontra-se concordante com o reportado na literatura (Wu et al. 2010, Muthirulan et al. 2014a). O substrato de espuma de níquel, utilizado como suporte para os pós dos óxidos sintetizados, foi também testado quanto à sua possível atividade fotocatalítica (Figura 4.7), conduzindo a 10,2% de remoção de cor, após 7 horas. No entanto, o filme Ni/SrTiO_3 exibiu menor atividade, atingindo apenas 4,4% de remoção de cor, após o mesmo tempo de ensaio. Estes resultados podem indicar que, uma vez revestido, o substrato não contribui de forma significativa para a reação fotocatalítica.

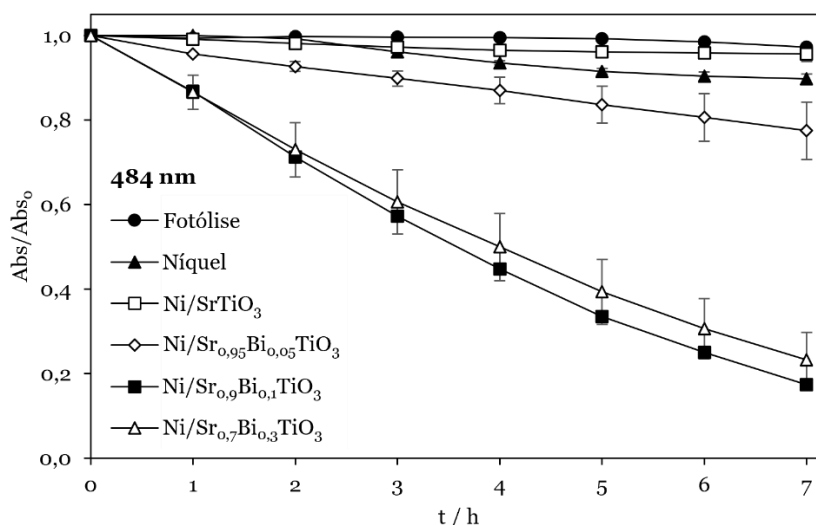


Figura 4.7 – Variação da absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm , durante os ensaios de fotólise e fotocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), sob luz visível

A substituição parcial do estrôncio pelo bismuto originou filmes com atividades fotocatalíticas superiores à observada para o filme Ni/SrTiO_3 (Figura 4.7), com percentagens de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$, ao fim de 7 horas, de 22,5, 82,6 e 76,7% para os respectivos valores de x de 0,05, 0,1 e 0,3.

Na Figura 4.8 encontram-se representadas as variações da absorvância e da absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm , ao longo do tempo de ensaio, para os dois filmes que demonstraram melhor atividade fotocatalítica, $\text{Ni/Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni/Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$.

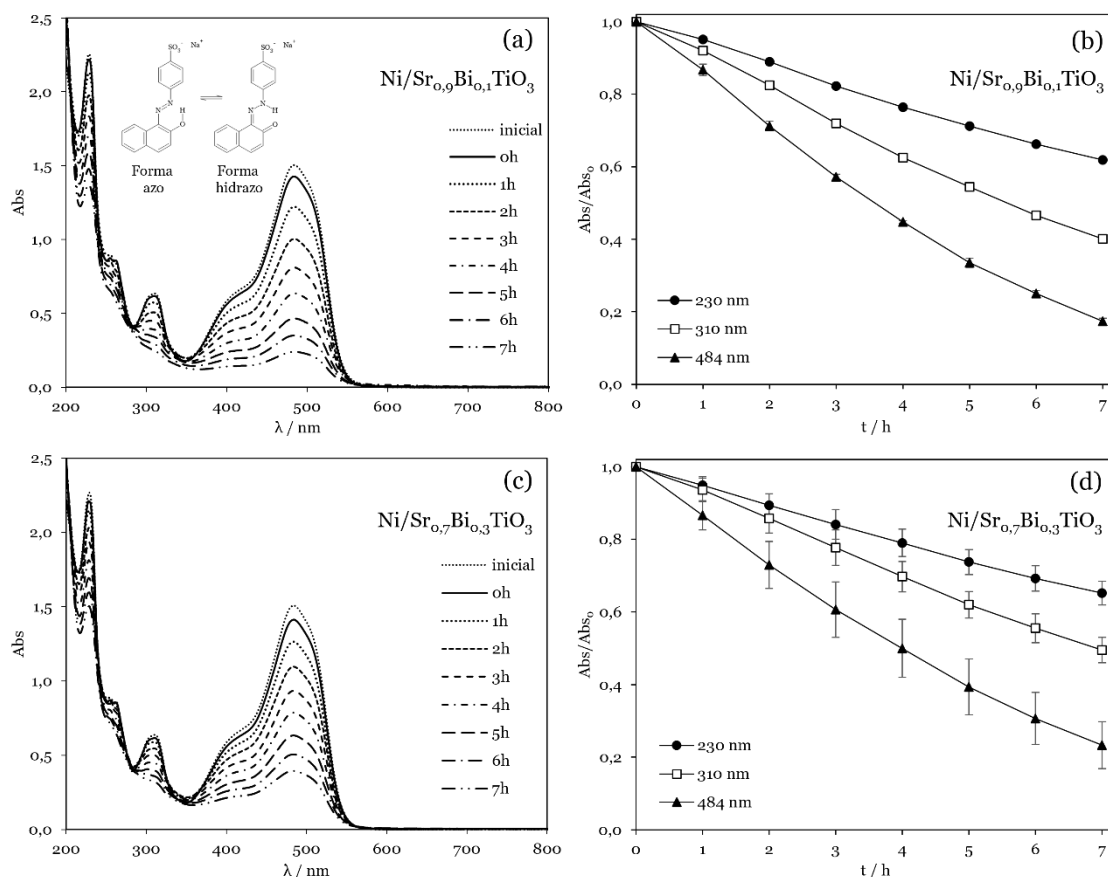


Figura 4.8 – Variação da (a) e (c) absorvância e (b) e (d) absorvância relativa, para comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, durante os ensaios de fotocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), com os filmes $\text{Ni/Sr}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni/Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{TiO}_3$. As estruturas químicas das duas formas tautoméricas do AO7 podem ser visualizadas em (a).

Nos gráficos da Figura 4.8 (a) e (c) encontram-se os espectros de absorção do corante AO7 ao longo do tempo dos ensaios fotocatalíticos realizados com os respectivos filmes $\text{Ni/Sr}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni/Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{TiO}_3$, respetivamente. No espectro referente à amostra inicial, identificam-se as três bandas de absorção características deste corante, a comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm. A banda a 484 nm está associada com o sistema de ligações duplas conjugadas que inclui a ligação azo e as bandas a 230 nm e 310 nm estão associadas com as transições $\pi-\pi^*$ nos respetivos anéis benzénicos e naftalénicos. Perto da banda a 484 nm é ainda possível identificar a presença de um ombro a um comprimento de onda de, aproximadamente, 430 nm, relacionado com o comportamento da molécula de AO7 em solução aquosa. Esta encontra-se em equilíbrio entre duas formas tautoméricas, azo e hidrazo, devido à ligação intramolecular entre o oxigénio do grupo naftalénico e o hidrogénio da ligação azo. (Stylidi et al. 2003). O ombro a 430 nm e a banda a 484 nm correspondem às respetivas formas azo e hidrazo da molécula de AO7. A forma hidrazo é favorecida em soluções aquosas, o que pode ser comprovado pelo máximo de absorvância observado para o comprimento de onda de 484 nm.

Tendo em consideração que a abertura dos anéis aromáticos é mais difícil do que a quebra da ligação azo, o decaimento da absorvância a 484 nm será sempre mais rápido e atingirá valores mais elevados do que nas restantes bandas. O decaimento desta banda indica a destruição do grupo cromóforo da molécula, comprovado pela descoloração da solução, observada ao longo do tempo. A quebra da ligação azo leva à formação de metabolitos de degradação com anéis aromáticos na sua estrutura, que absorvem a 230 e 310 nm, como por exemplo o AS e o 1A2N. Adicionalmente, da degradação dos anéis naftalénicos podem resultar outros metabolitos de degradação, com anéis benzénicos, o que vai contribuir para a absorvância na banda a 230 nm, fazendo com que este decaimento seja menos acentuado do que o observado para a banda a 310 nm.

A atividade fotocatalítica, sob luz visível, observada com os filmes dos óxidos parcialmente substituídos com bismuto, não se encontra concordante com os elevados valores das suas bandas de gap, 3,65-3,66 eV (Tabela 3.24). Estes valores indicam que, para a ativação destes óxidos, como fotocatalisadores, seria necessária a incidência de radiação com um comprimento de onda de aproximadamente 339 nm (ou inferior), pertencente à zona do UV. Sendo assim, a atividade observada poderá estar associada à presença da fase secundária, BTO, detetada para todos os óxidos com bismuto (Figura 3.22). A melhoria na atividade fotocatalítica pode estar relacionada com um possível efeito sinérgico entre ambas as fases, ou com a distribuição das bandas de condução e valência de tal forma que a recombinação dos pares e^-/h^+ é adiada e a eficácia do processo de degradação melhorada (Wang et al. 2015). Tal como foi reportado na aplicação destes filmes sob radiação UV (Nunes et al. 2017), a obtenção de duas fases nas amostras finais da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ não foi intencional, mas sim o resultado de uma limitação de solubilidade do catião Bi^{3+} na simetria cúbica da perovskite “mãe” $SrTiO_3$, ou seja, a sua formação e distribuição não foi um parâmetro controlado durante o processo de síntese. A aplicação de uma estrutura semelhante foi reportada por Zhao et al. (2015), onde compósitos de $Bi_4Ti_3O_{12}/SrTiO_3$ foram sintetizados pelo método hidrotérmico, e testados na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, sob luz visível. Quando testados, os compósitos apresentaram uma melhor atividade fotocatalítica, atingindo degradações superiores a 90%, após 3 horas, comparativamente com o óxido de $Bi_4Ti_3O_{12}$ (~60%, 3 horas), sob as mesmas condições experimentais.

Para determinar a influência da presença da fase de BTO na atividade fotocatalítica destes compostos, filmes de Ni/BTO, Ni/ $SrTiO_3$ +BTO e Ni/ $Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO_3$ +BTO foram testados, sob as mesmas condições, na degradação do AO7. Na Figura 4.9 (a), encontram-se os resultados da variação da absorvância relativa, a 484 nm, ao longo das 7 horas de ensaio, para os filmes das misturas e dos respetivos componentes.

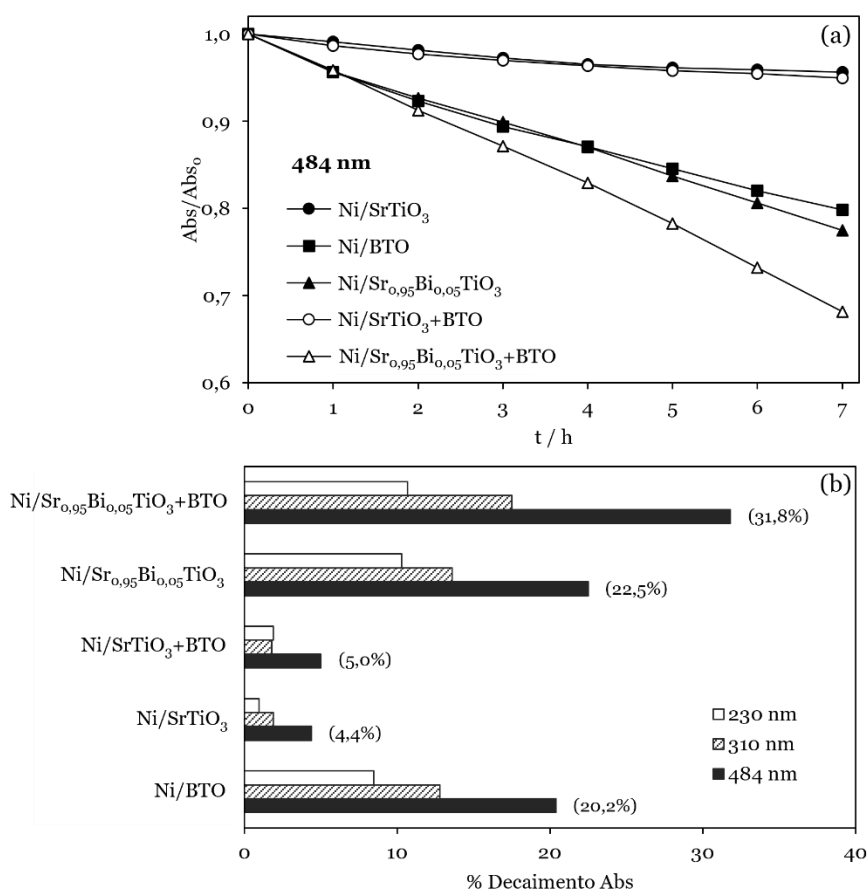


Figura 4.9 – Variação da (a) absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, durante os ensaios de fotocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$) e (b) decaimento da absorvância, ao fim das 7 horas, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm

O filme Ni/BTO exibiu uma atividade fotocatalítica superior à da perovescuite “mãe” (Ni/SrTiO₃), atingindo valores próximos aos obtidos para o filme Ni/Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃, com decaimento da Abs_{484nm} de 20,2%, após 7 horas. Relativamente aos ensaios realizados com o filme Ni/SrTiO₃+BTO, observou-se um comportamento muito semelhante ao obtido para o filme da perovescuite “mãe”, com uma sobreposição dos valores da variação da absorvância relativa, ao longo de quase todo o tempo de ensaio. Estes resultados indicam que a quantidade de BTO adicionada não gerou nenhuma sinergia, entre ambas as fases, capaz de promover uma melhoria na atividade fotocatalítica. No entanto, para o filme Ni/Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃+BTO, foi observada uma melhoria na atividade fotocatalítica ao longo de todo o tempo de ensaio, comparando com os resultados dos dois filmes dos constituintes da mistura, atingindo uma redução da Abs_{484nm} de 31,8%, após 7 horas. Este valor representa um aumento de ~9,3% em relação ao obtido com o filme do componente maioritário da mistura, Ni/Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃. Estes resultados indicam que a mistura dos dois óxidos promoveu uma melhoria na atividade fotocatalítica, com a possível formação de uma sinergia ou a formação de uma heteroestrutura entre as diferentes fases, sendo necessário salientar que o óxido Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ já possuía vestígios da fase BTO. Estes resultados indicam que a presença da fase de BTO é capaz de melhorar a atividade

fotocatalítica de uma estrutura como a do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, que com a introdução do bismuto possui uma distribuição das bandas de valência e condução diferentes das da perovescuite “mãe”.

Para estudar a eficácia da técnica de imobilização aplicada na preparação dos filmes fotocatalíticos, monitorizou-se a massa dos filmes, e consequente massa de fotocatalisador depositado, antes e após cada ensaio realizado. Estes resultados encontram-se representados na Figura 4.10 como valores da massa de fotocatalisador, sendo que cada barra representa, na sua totalidade, a massa inicial, seguido da representação a tracejado da massa perdida e a percentagem correspondente.

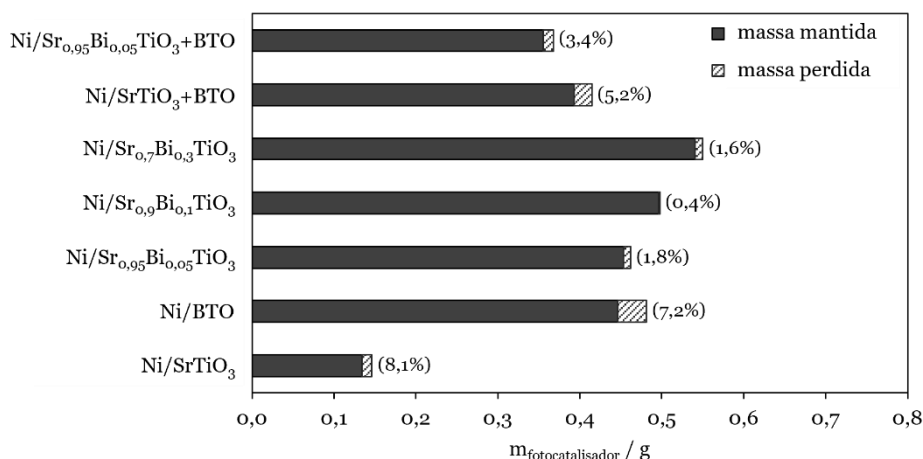


Figura 4.10 – Valores da massa dos filmes fotocatalisadores, com a representação da massa perdida ao longo dos ensaios realizados

Estes resultados demonstram que, apesar de se partir da mesma massa de fotocatalisador (1 g), o método aplicado produz filmes com massas finais depositadas muito diferentes entre si e, na sua maioria, inferiores a 50% do valor inicial. Dentro deste conjunto, é de salientar que o valor significativamente inferior, observado para o SrTiO_3 , resulta da queda de grande parte da sua massa após a sua preparação e antes da sua aplicação como filme fotocatalítico. Todos os filmes apresentaram perda de massa após os dois ensaios, com valores entre os 0,4 e 8,1%. Esta perda é devida à desagregação dos pós depositados sobre a espuma de níquel e a sua consequente libertação para a solução aquosa. Estes pós, uma vez em suspensão, podem contribuir para um aumento da área superficial, do fotocatalisador, exposta à radiação visível, podendo afetar os resultados. Esta influência pode ser observada no aumento dos desvios padrão para os filmes onde se observou perda de pós ao longo dos ensaios (Figura 4.7 e 4.8). A perda de massa de fotocatalisador apresenta-se também como uma falha considerável no objetivo principal: a imobilização dos pós num substrato para aplicações fotocatalíticas.

(ii) Análise dos produtos de degradação

Os ensaios realizados com os filmes que demonstraram melhor atividade fotocatalítica, $\text{Ni/Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni/Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$, foram monitorizados por RP-HPLC, para determinar o

decaimento da concentração de AO7 e detetar a formação, e possível degradação, de dois produtos de degradação, AS e 1A2N. Estes são os metabolitos aromáticos resultantes da quebra da ligação azo (Figura 4.11), amplamente detetados e reportados na literatura (Davies et al. 2006, Carvalho et al. 2007, Zhao et al. 2010, Muthirulan et al. 2014a, Muthirulan et al. 2014b).

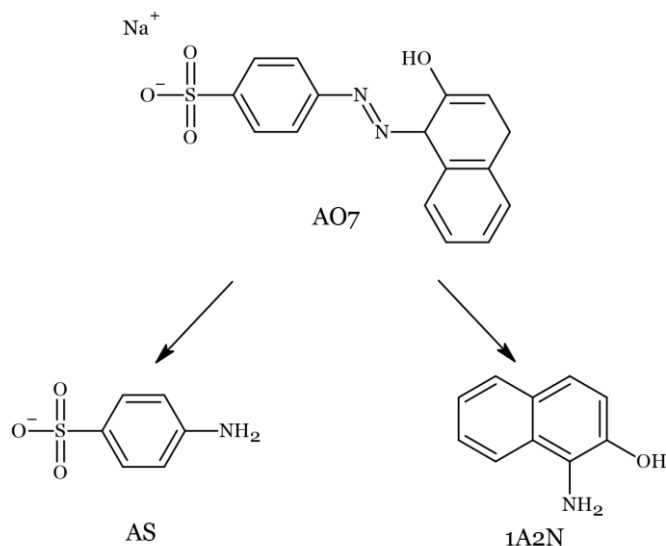


Figura 4.11 – Quebra da ligação azo na molécula de AO7 e consequente formação de AS e 1A2N

Como é possível observar na Figura 4.12, o perfil da variação da concentração do corante, ao longo do tempo de ensaio, encontra-se semelhante ao obtido através da monitorização da absorvância a 484 nm (Figura 4.8 (b) e (d)), para os dois filmes. Estes resultados demonstram que a monitorização da variação da absorvância desta banda, associada à quebra da ligação azo, é representativa da degradação da molécula de AO7. Na mesma figura é possível verificar que o valor da concentração do corante às 0 horas é diferente, conforme o tipo de filme utilizado. Esta diferença deve-se aos resultados obtidos após se atingir o equilíbrio adsorção/desadsorção, entre as moléculas do AO7 e a superfície de cada filme, tendo-se atingido uma percentagem média de adsorção, do corante, de 12,1% e 26,4% para os respetivos filmes de Ni/Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO₃ e Ni/Sr_{0,7}Bi_{0,3}TiO₃.

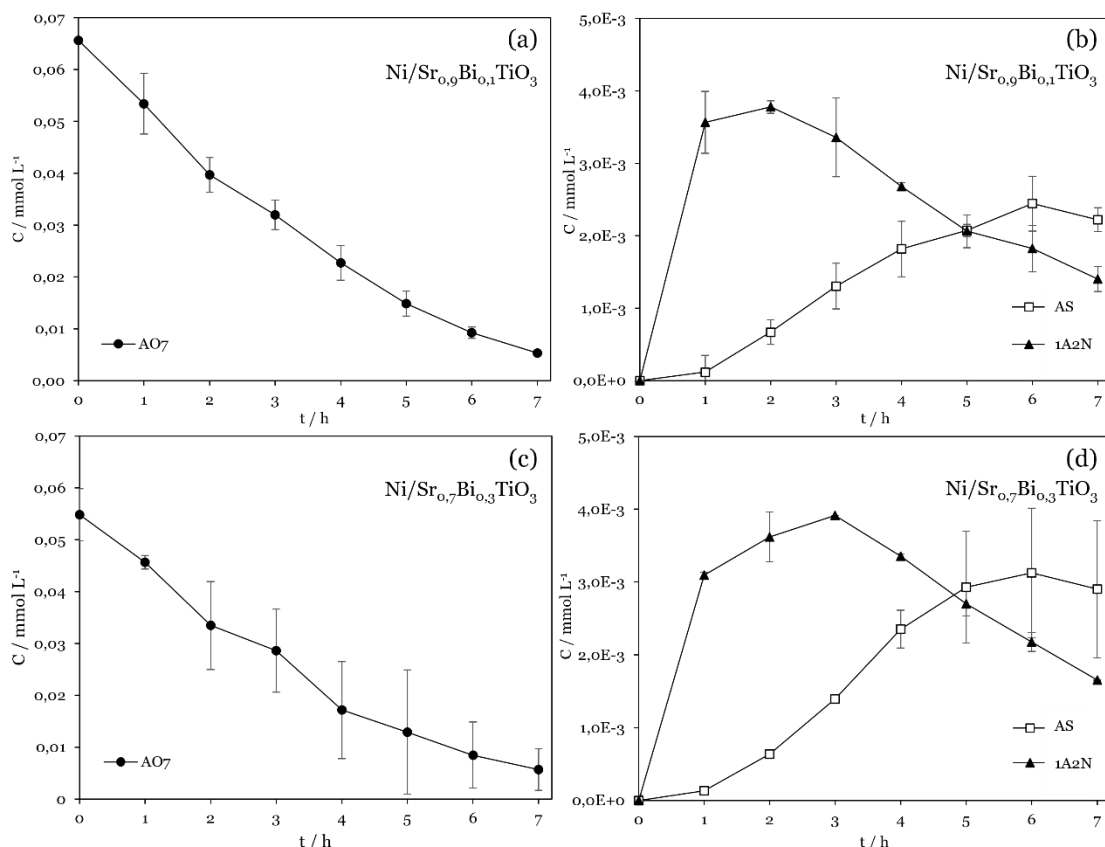


Figura 4.12 – Variação da concentração do (a,c) AO7 e dos (b,d) metabolitos (AS e 1A2N), ao longo dos ensaios de fotocatalise do AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), com os filmes (a) e (b) Ni/Sr_{0.9}Bi_{0.1}TiO₃ e (c) e (d) Ni/Sr_{0.7}Bi_{0.3}TiO₃, sob luz visível

A formação dos produtos de degradação, AS e 1A2N, foi detetada após a primeira hora de ensaio fotocatalítico, com os filmes de Ni/Sr_{0.9}Bi_{0.1}TiO₃ e Ni/Sr_{0.7}Bi_{0.3}TiO₃. No caso do AS, a concentração aumenta ao longo do tempo, com os dois filmes, atingindo um pico de concentração máxima à 6^a hora, seguida de uma ligeira diminuição. Para o caso do 1A2N, a sua formação, e consequente aumento da concentração, é mais acentuada na primeira hora de irradiação, atingindo-se o valor máximo de concentração à 2^a e 3^a hora, com os respetivos filmes Ni/Sr_{0.9}Bi_{0.1}TiO₃ e Ni/Sr_{0.7}Bi_{0.3}TiO₃, seguido de uma diminuição gradual deste parâmetro até à 7^a hora. Esta diminuição poderá não estar apenas associada à reação fotocatalítica, mas também ao facto de este composto poder sofrer fotodegradação sob radiação visível (Figura VI.1, Apêndice VI), e/ou auto-oxidação, tratando-se de um composto sensível ao oxigénio, podendo formar outros compostos, tal como dímeros e outras estruturas poliméricas (Kudlich et al. 1999).

Considerando que o AS e o 1A2N absorvem na zona dos 230 nm, podemos considerar que a baixa taxa de decaimento observada para este comprimento de onda (Figura 4.8 (a) e (c)) poderá estar associada com a formação destes dois metabolitos. No entanto, nenhum destes compostos absorve perto dos 310 nm, o que significa que outros metabolitos de degradação não detetados poderão ser responsáveis pela baixa taxa de decaimento observada para este comprimento de onda, por exemplo,

alguns compostos naftalénicos resultantes da oxidação do 1A2N (Muthirulan et al. 2014a), ou à presença dos dímeros, e outras estruturas, formados através da auto-oxidação da amina.

(iii) Estudo cinético

A concentração do corante AO7 ao longo dos ensaios fotocatalíticos, com os filmes Ni/Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO₃ e Ni/Sr_{0,7}Bi_{0,3}TiO₃, foi monitorizada por RP-HPLC (Figura 4.12). Os resultados obtidos indicam que a degradação do AO7 pode ser descrita por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. As constantes cinéticas aparentes podem ser determinadas através da equação 4.3, onde C é a concentração do corante ao longo do tempo (mmol L⁻¹), C_0 a concentração para $t = 0$ (mmol L⁻¹), k a constante cinética (h⁻¹) e t o tempo (h), encontrando-se a sua representação gráfica na Figura 4.13.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (4.3)$$

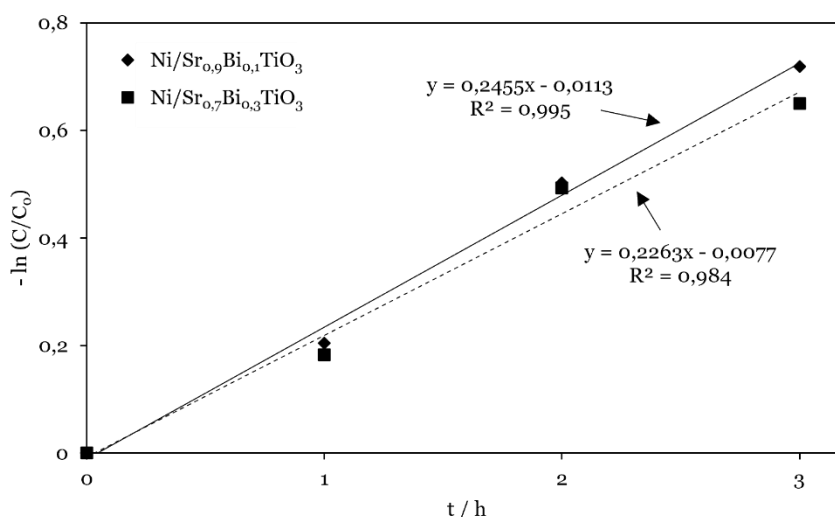


Figura 4.13 – Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica do AO7, com filmes de Ni/Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO₃ e Ni/Sr_{0,7}Bi_{0,3}TiO₃, sob luz visível

As constantes cinéticas aparentes obtidas foram de 0,246 h⁻¹ e 0,226 h⁻¹ para os respetivos filmes de Ni/Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO₃ e Ni/Sr_{0,7}Bi_{0,3}TiO₃. A formação de metabolitos de degradação, tal como o AS e 1A2N, pode diminuir a velocidade de degradação fotocatalítica do corante, pois estas novas moléculas podem adsorver à superfície do fotocatalisador à medida que são formadas. A constante aparente obtida para o Ni/Sr_{0,9}Bi_{0,1}TiO₃ é ligeiramente mais elevada, o que pode ser associado à maior concentração de metabolitos detetados durante as três primeiras horas de ensaio (Figura 4.12).

4.1.3 Conclusões

O trabalho desenvolvido teve como objetivo preparar filmes de perovskites depositados sobre espuma de níquel, e testar a sua aplicação na degradação fotocatalítica do corante AO7, sob luz visível. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Apesar das elevadas E_g (3,65-3,66 eV), os filmes preparados, com as peroveskites parcialmente substituídas com bismuto, apresentaram atividade fotocatalítica na presença de luz visível superiores à observada com o filme da peroveskite “mãe”. Os melhores resultados foram obtidos com o filme $\text{Ni/Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$, atingindo-se uma redução de $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ de 82,6%, após 7 horas.
- A atividade fotocatalítica superior, observada para os óxidos parcialmente substituídos, poderá estar relacionada com a presença da fase secundária, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO), presente em todas as amostras, através de um efeito sinérgico entre as duas fases, ou a distribuição das bandas de condução e valência de forma a melhorar a reação fotocatalítica.
- O filme $\text{Ni/Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ +BTO apresentou uma melhoria em relação aos resultados observados com os filmes de ambos os componentes, atingindo uma redução da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ de 31,8%, após 7 horas, o que corresponde a um aumento de ~9,3% em relação ao obtido com o filme $\text{Ni/Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$.
- Durante os ensaios fotocatalíticos com os filmes $\text{Ni/Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni/Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$ foi detetada, a formação e consequente degradação, de dois metabolitos de degradação: AS e 1A2N. A diminuição da concentração, deste último, pode estar associada também ao facto deste composto sofrer fotodegradação sob radiação visível e/ou auto-oxidação formando outros compostos, tal como dímeros e outras estruturas poliméricas.
- Durante os ensaios fotocatalíticos, os filmes preparados perderam entre 0,4 e 8,1% da massa de pós depositada. A massa depositada, inicialmente, corresponde a menos de 50% da massa utilizada na preparação de cada filme. Considerando estes resultados, é possível afirmar que o método de imobilização testado não se apresentou muito eficaz.

4.2. Aplicação de eletrodos de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ na degradação fotoeletrocatalítica do corante AO7 sob luz visível

Os óxidos do tipo perovskite da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com $y = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1 , foram imobilizados sob a forma de pastilhas circulares e aplicados como eletrodos em ensaios de degradação eletrocatalítica de soluções aquosas de AO7. Para o eletrodo preparado como óxido de SrFeO_3 , testou-se, também, a sua atividade foto- e fotoeletrocatalítica na degradação do mesmo corante, sob luz visível. Para alguns ensaios detetou-se a formação e a variação da concentração de alguns produtos de degradação, ao longo do tempo, e a toxicidade aguda, da solução inicial e de algumas soluções finais, foi determinada para o organismo *Daphnia magna*.

4.2.1. Materiais e Métodos

4.2.1.1. Preparação e caracterização dos eletrodos de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Os eletrodos de perovskite foram preparados através da imobilização de amostras dos pós da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com $y = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1 , sob forma de pastilhas circulares. O procedimento executado, para a preparação destes eletrodos, foi adaptado do descrito por Pacheco et al. (2014), com algumas alterações. Estas pastilhas, com 1,3 cm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, foram obtidas através da aplicação de uma pressão de 2 toneladas, durante 3 minutos, sobre ~0,65 g de cada amostra de pó. Após este procedimento, cada pastilha foi submetida à temperatura de síntese, 1200 °C, durante 6 horas. Na Figura 4.14 (a) encontra-se um esquema simplificado da preparação dos eletrodos de perovskite. Os contactos foram efetuados soldando uma das faces de uma placa de prata a um fio condutor (cobre), e colando a outra face a uma pastilha de perovskite com uma cola condutora de prata (Silver Loaded Epoxy Adhesive – RS 186.3616 ad, RS Components). Este conjunto foi fixado numa placa, e tubo, de vidro com uma cola epóxida (Araldite Rapid/Rápido, Huntsman), de modo que apenas a superfície de uma das faces da pastilha ficasse exposta (Figura 4.14 (b)). Cada eletrodo preparado possui uma área geométrica de 1,3 cm².

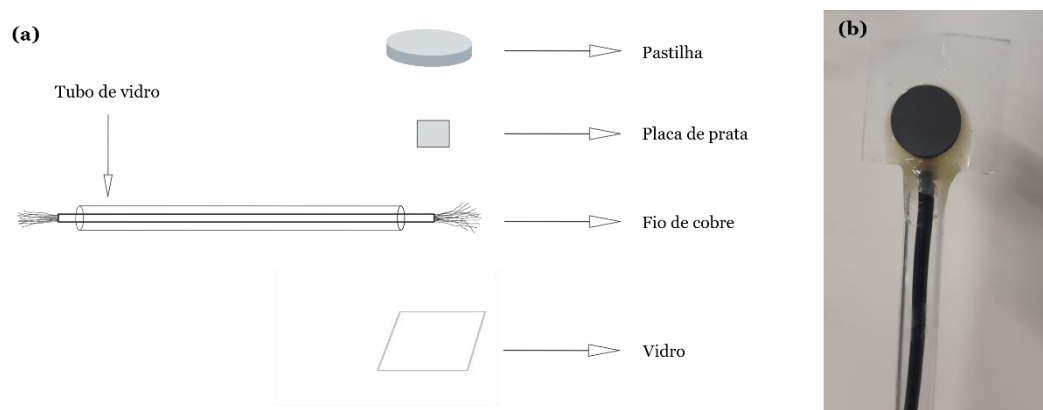


Figura 4.14 – (a) Esquema geral do procedimento de preparação dos eletrodos de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e (b) eletrodo de SrFeO_3

A caracterização eletroquímica dos eletrodos preparados foi efetuada por voltametria cíclica. Estes ensaios eletroquímicos foram efetuados numa célula convencional de compartimento único, com o eletrodo de perovskite como eletrodo de trabalho, um eletrodo comercial de Ag/AgCl, KCl (sat) (Metrohm) como eletrodo de referência e uma placa de platina (1 cm²) como eletrodo auxiliar. O estudo foi realizado na presença e ausência de corante AO7 ($C = 25 \text{ mg L}^{-1}$), tendo-se usado como eletrólito suporte uma solução aquosa de 5 g L^{-1} de Na₂SO₄ (Merck, 99,0 %). Os voltamogramas foram registados numa região de potencial entre 0,25 e 1,25 V, a uma velocidade de varrimento de 10 mV s^{-1} . A zona de potencial escolhida para o estudo na região das correntes capacitivas foi entre 0,5 e 0,7 V, aplicando-se velocidades de varrimento entre 2 e 8 mV s^{-1} , na presença do eletrólito suporte. Em todos estes ensaios foi usado um Potenciostato/Galvanostato Voltalab 40, modelo PGZ301, recorrendo ao software VoltaMaster 4.

4.2.1.2 Ensaios de fotoeletrocatalise

Condições experimentais

Os eletrodos de SrTi_{1-y}Fe_yO₃, com $y = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e 1, foram aplicados na degradação eletrocatalítica de 100 mL de uma solução aquosa de AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$) com 5 g L^{-1} de Na₂SO₄, como eletrólito suporte, segundo a montagem experimental esquematizada na Figura 4.15.

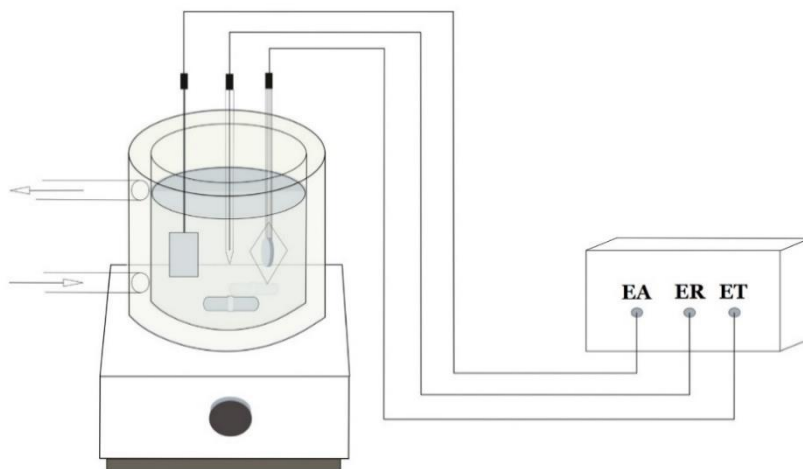


Figura 4.15 – Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação eletrocatalítica realizados com o eletrodo auxiliar (EA) de platina, o eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl, KCl(sat) e o eletrodo de trabalho (ET) do óxido tipo perovskite correspondente

Os ensaios eletrocatalíticos foram realizados numa célula de vidro convencional, de compartimento único e parede dupla, com recirculação de água a uma temperatura controlada de $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com o eletrodo de perovskite como eletrodo de trabalho, um eletrodo comercial de Ag/AgCl, KCl (sat) como eletrodo de referência e uma placa de platina como eletrodo auxiliar. A distância entre os eletrodos de trabalho e auxiliar foi de 1 cm. Estes ensaios foram executados a uma densidade de corrente de 1 mA cm^{-2} , recorrendo-se ao potenciostato mencionado anteriormente.

Para o eletrodo de SrFeO_3 , realizaram-se ensaios de fotocatalise e fotoeletrocatalise, sob radiação visível, fornecida por uma lâmpada de 300 W (Ultra-vitalux, Osram), cujo espectro de emissão se encontra na Figura IV.2, Apêndice IV, segundo as respectivas montagens experimentais esquematizadas nas Figuras 4.16 e 4.17.

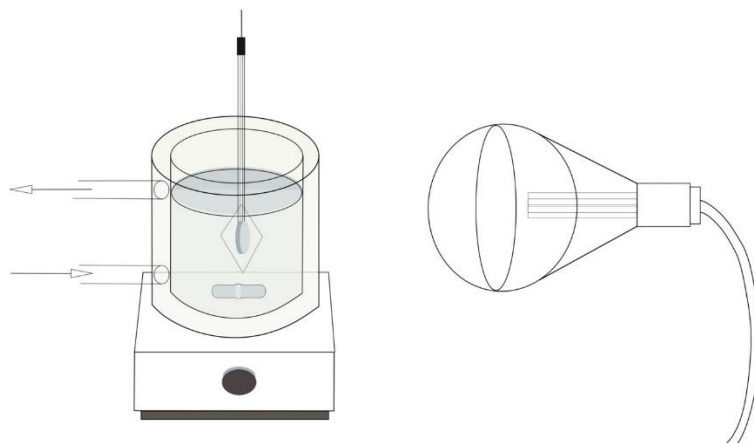


Figura 4.16 – Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica realizados com o eletrodo de SrFeO_3

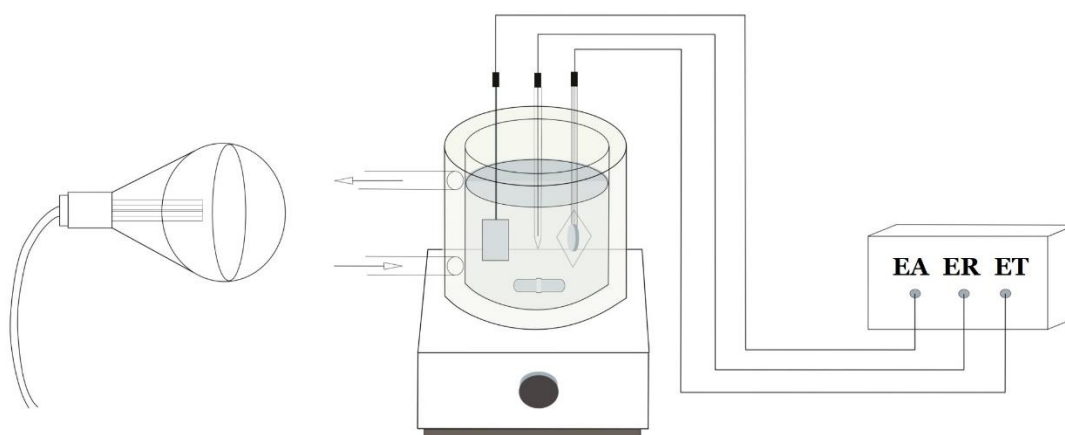


Figura 4.17 – Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação fotoeletrocatalítica realizados com o eletrodo auxiliar (EA) de platina, o eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl , KCl(sat) e o eletrodo de trabalho (ET) do óxido SrFeO_3

Todos os ensaios de degradação foto-, eletro- e fotoeletrocatalítica foram realizados em duplicado, com uma duração de 8 horas.

Monitorização dos ensaios

Os ensaios de degradação foto-, eletro- e fotoeletrocatalíticos foram monitorizados em intervalos de 2 horas, durante 8 horas, através da recolha de amostras de 5 mL. A cada amostra foram realizadas

medições de pH, através de um medidor de pH (Mettler Toledo), e de condutividade, utilizando um medidor de condutividade (Mettler Toledo).

Todas as amostras foram analisadas por espectrofotometria de absorção molecular no UV-vis. Para as amostras obtidas durante os ensaios de degradação eletro- e fotoeletrocatalítica, com o eletrodo SrFeO_3 , monitorizaram-se as concentrações do corante e três metabolitos de degradação, por RP-HPLC, e de alguns ácidos carboxílicos de cadeia curta, por cromatografia líquida de alta eficiência de exclusão iónica (IE-HPLC). Para algumas amostras finais determinou-se a toxicidade aguda com o crustáceo de água doce *Daphnia magna*.

(i) Espectrofotometria de Absorção molecular no UV-vis

A variação do espectro de absorvância do AO7 foi monitorizada através da técnica de espectrofotometria de absorção no UV-Vis, recorrendo ao mesmo equipamento e procedimento descrito na secção 4.1.1.2.

(ii) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Durante os ensaios realizados com o eletrodo de SrFeO_3 , realizou-se a deteção e quantificação do AO7 e de três produtos de degradação: AS, 1A2N e 1,4-benzoquinona (BQ; Acros Organics, 99%) por RP-HPLC, cujo método se encontra descrito na secção 4.1.1.2. A deteção da BQ foi realizada a um comprimento de onda de 252 nm e a sua quantificação realizada através da reta de calibração apresentada na Figura V.4, no apêndice V.

A deteção e quantificação de alguns ácidos carboxílicos de cadeia curta, foi realizada por IE-HPLC (*Ion-exchange high-performance liquid chromatography*), utilizando o mesmo sistema e detetor espectrofotométrico de *diode array*. Como fase estacionária foi utilizada uma coluna Aminex HPX-87H (300 mm × 7,8 mm), a operar a uma temperatura constante de 35 °C. A fase móvel consistiu numa solução de 4 mM H_2SO_4 (Fluka Analytical, 0,1 M). A eluição foi realizada de forma isocrática, a um caudal de 0,6 mL min⁻¹. A deteção dos ácidos carboxílicos de cadeia curta foi realizada a um comprimento de onda de 210 nm e para a sua quantificação utilizaram-se as retas de calibração apresentadas nas Figuras V.5 e V.6 no apêndice V.

(iii) Testes de toxicidade aguda com *D. magna*

A toxicidade de algumas soluções finais foi determinada através de testes de toxicidade aguda com o crustáceo de água doce *D. magna*, recorrendo a kits comerciais *Daphtoxkit FTM Magna*, e seguindo a Guideline 202 da OCDE (OCDE, 2004). O meio de cultura, reproduzindo as características naturais, foi preparado de acordo com a norma ISO 6341 (OCDE, 2004), e foi usado na incubação dos organismos e na preparação do conjunto de diluições para cada amostra testada.

O teste de toxicidade aguda determina a concentração de um determinado composto, solução ou mistura capaz de imobilizar 50% da população de *D. magna* durante um período de tempo definido,

24 e/ou 48 horas. Como se recorreu a um kit comercial, o procedimento foi realizado de acordo com o fornecido, que neste caso consistiu, primeiramente, na preparação de um set de diluições, para cada amostra testada, com os valores de 6,25, 12,5, 25, 50 e 100%. Cada diluição foi distribuída por quatro “poços” (num tabuleiro fornecido) de 10 mL cada. Um conjunto de quatro “poços” foi também preenchido pelo meio de cultura e assinalado como controlo. Para cada “poço” foram transferidos 5 neonatos (*D. magna* com menos de 24 horas), seguidos de um período de 48 horas de incubação no escuro e em ambiente de temperatura controlada de 20 °C. Decorrido o tempo de incubação, todos os neonatos incapazes de se movimentarem durante 15 segundos, após uma agitação ligeira da solução, foram considerados imóveis e registados. Com estes valores, e recorrendo a uma folha de cálculo fornecida com o kit, procedeu-se à determinação do valor do EC₅₀ a 48 horas para cada amostra.

O procedimento descrito foi aplicado a três soluções: a solução inicial (25 mg L⁻¹ AO7 e 5 g L⁻¹ Na₂SO₄) e as duas soluções finais obtidas após a aplicação eletro- e fotoeletrocatalítica do eletrodo SrFeO₃, durante 8 horas. Os dois *batches* de *D. magna* utilizados, DM090419 e DM140818, exibiram valores de EC₅₀ às 24 horas para a substância de referência, dicromato de potássio, dentro do intervalo, 0,6 - 2,1 mg L⁻¹, estipulado pela norma ISO 6341.

4.2.2 Resultados e Discussão

4.2.2.1 Caracterização eletroquímica

Os voltamogramas do eletrodo de SrFeO₃ foram traçados na presença e ausência do corante AO7, numa solução de sulfato de sódio (5 g L⁻¹). Os resultados apresentados na Figura 4.18 (a) foram obtidos utilizando o referido eletrodo como eletrodo de trabalho, numa gama de potencial entre 0,25 e 1,25 V, a uma velocidade de varrimento de 10 mV s⁻¹.

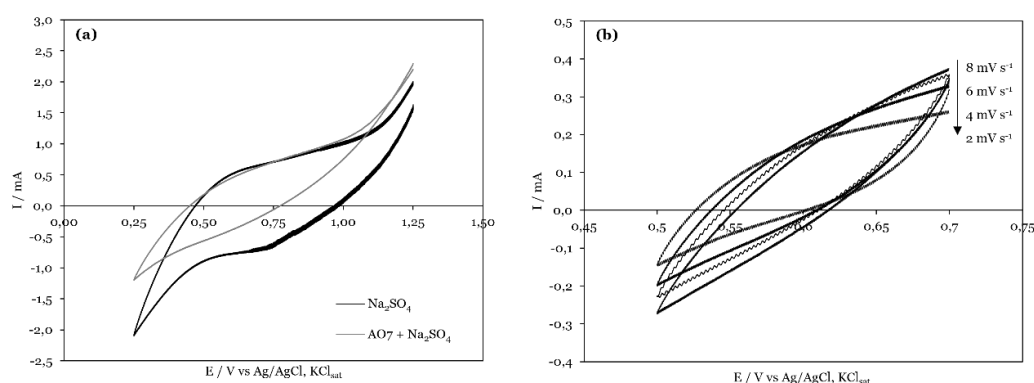


Figura 4.18 – Voltamogramas cíclicos (a) para os sistemas SrFeO₃/ Na₂SO₄ (5 g L⁻¹) e Na₂SO₄ (5 g L⁻¹) + AO7 (25 mg L⁻¹), a uma velocidade de varrimento de 10 mV s⁻¹ e (b) para o eletrodo SrFeO₃ em Na₂SO₄ (5 g L⁻¹), a velocidades de varrimento de 2, 4, 6 e 8 mV s⁻¹

Na Figura 4.18 (a) verifica-se uma intensidade de corrente catódica inferior na solução contendo o corante, o que poderá ser atribuído a uma passivação parcial da superfície do eletrodo por adsorção

de moléculas do corante. Na zona de potencial 0,5 a 0,7 V, foram efetuadas voltametrias cíclicas, a diferentes velocidades de varrimento – 2, 4, 6 e 8 mV s⁻¹, com o intuito de se obterem voltamogramas capacitivos, para estimar a rugosidade e área superficial real dos elétrodos (Figura 4.18 (b)). Contudo, verificou-se uma inclinação dos voltamogramas, mesmo nessa zona estreita de potencial, indicando um comportamento resistivo, possivelmente devido ao material ser pouco condutor, ou devido a elevadas quedas óhmicas na junção dos grãos do pó, compactado e sinterizado, e, principalmente, devido a quedas óhmicas nos contactos elétricos entre a pastilha e o fio de cobre. Por isto, não foi possível fazer a estimativa da rugosidade do material por esta técnica eletroquímica.

4.2.2.2 Ensaios de degradação eletrocatalítica do AO7 com elétrodos de SrTi_{1-y}Fe_yO₃

A atividade eletrocatalítica dos elétrodos, preparados com os óxidos da série SrTi_{1-y}Fe_yO₃ (y = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 e 1), foi avaliada na degradação de soluções aquosas de AO7 (C_i = 25 mg L⁻¹), com 5 g L⁻¹ de Na₂SO₄, como eletrólito suporte, a uma densidade de corrente de 1 mA cm⁻². Em estudos anteriores, com este tipo de elétrodos, observou-se a desintegração da pastilha de perovskite, quando aplicadas densidades de corrente ≥ 5 mA cm⁻², devido ao aumento da reação de libertação de oxigénio. Sendo assim, de forma a tentar manter a integridade estrutural das pastilhas de perovskite, a densidade de corrente de 1 mA cm⁻² foi a escolhida para a execução destes ensaios de degradação eletrocatalítica. Nas Figuras 4.19 a 4.25 encontram-se os resultados da variação da absorvância, absorvância relativa (para as bandas a 230, 310 e 484 nm), pH, condutividade e potencial obtidos durante os ensaios de eletrocatalise do corante, para todos os elétrodos preparados.

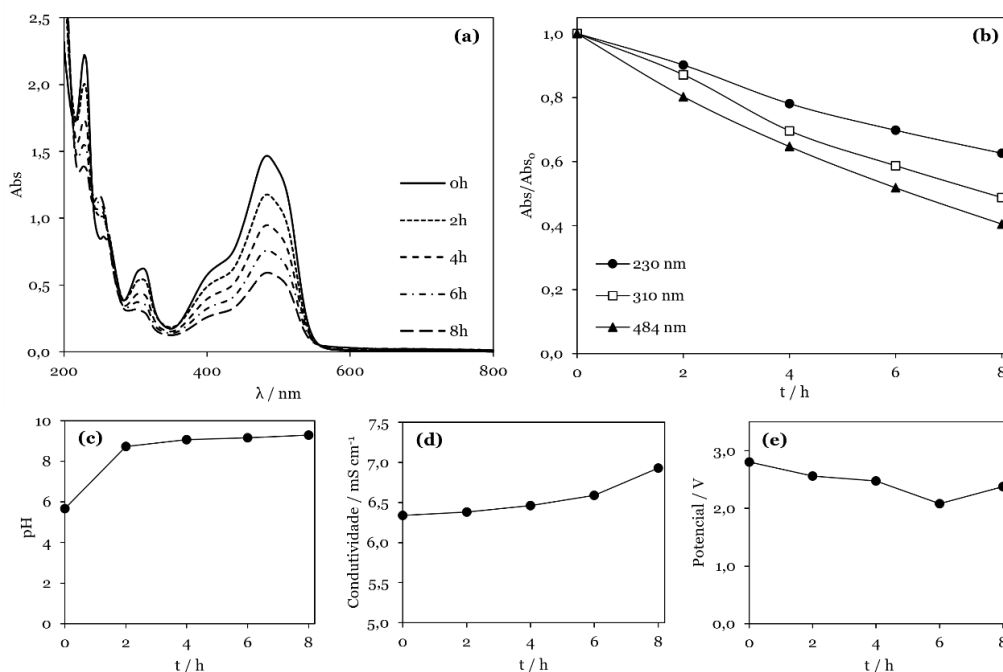


Figura 4.19 – Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 (C_i = 25 mg L⁻¹), 5 g L⁻¹ Na₂SO₄, com o eletrodo de SrTiO₃

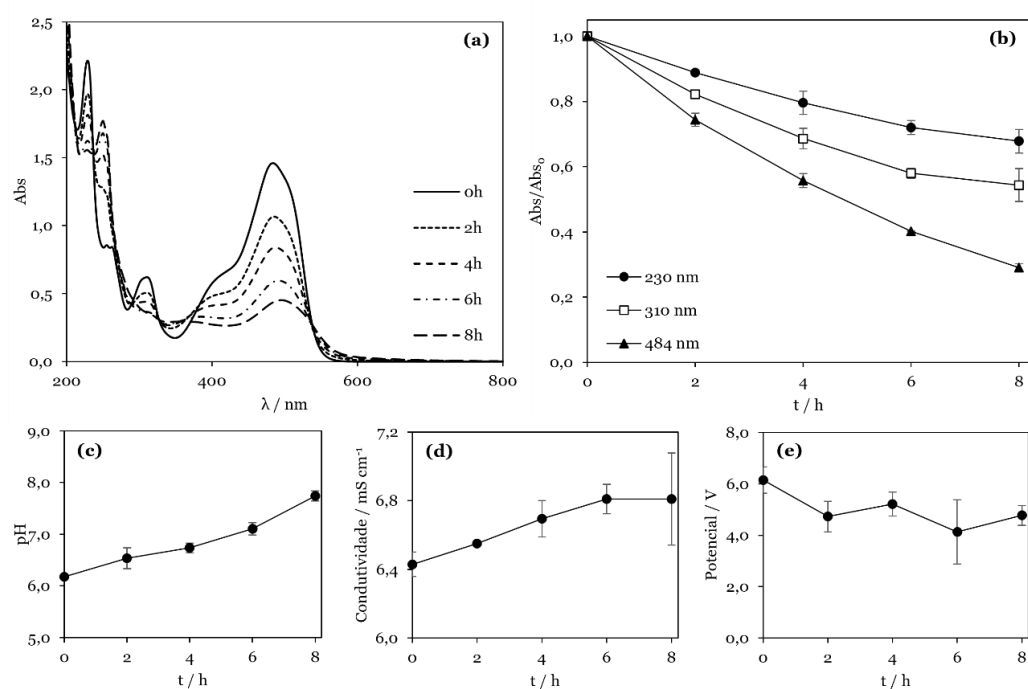


Figura 4.20 – Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o elétron de $\text{SrTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$

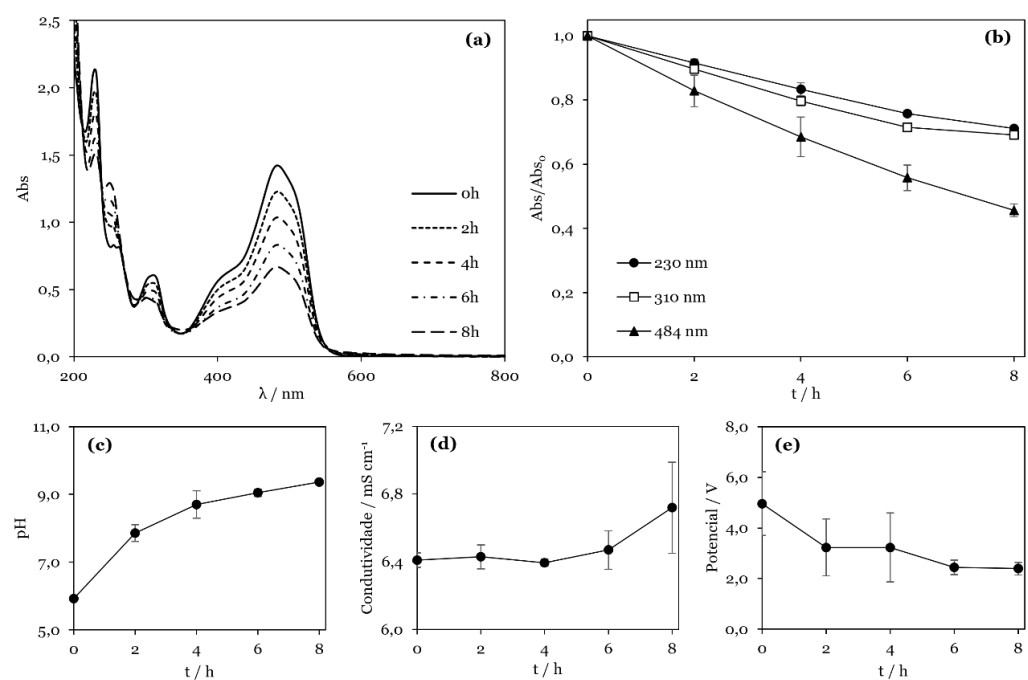


Figura 4.21 – Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o elétron de $\text{SrTi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$

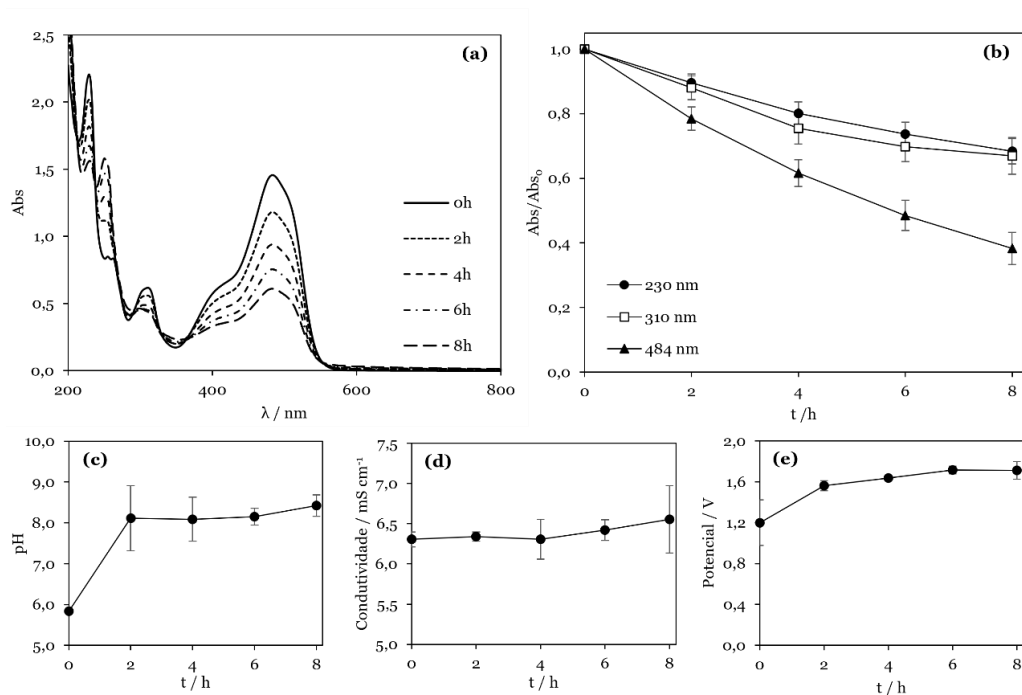


Figura 4.22 – Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

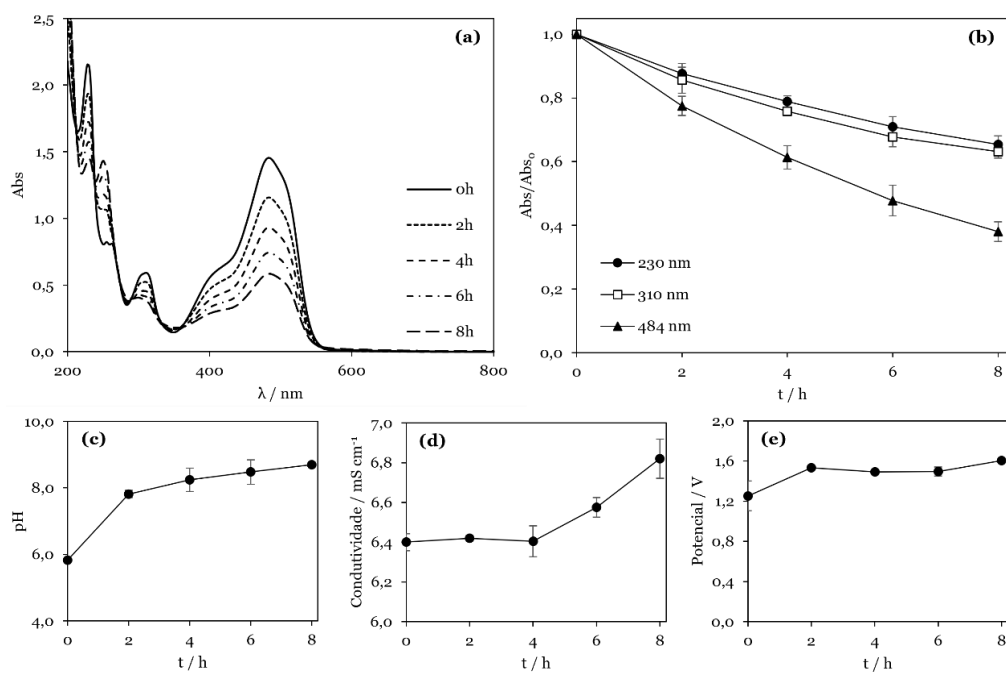


Figura 4.23 – Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$

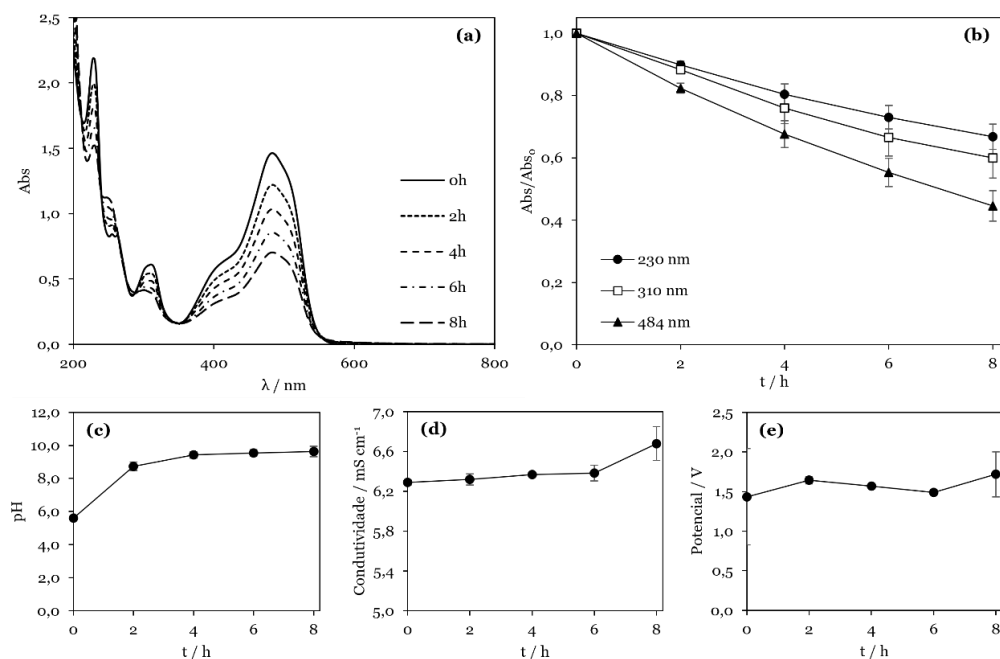


Figura 4.24 – Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de $\text{SrTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$

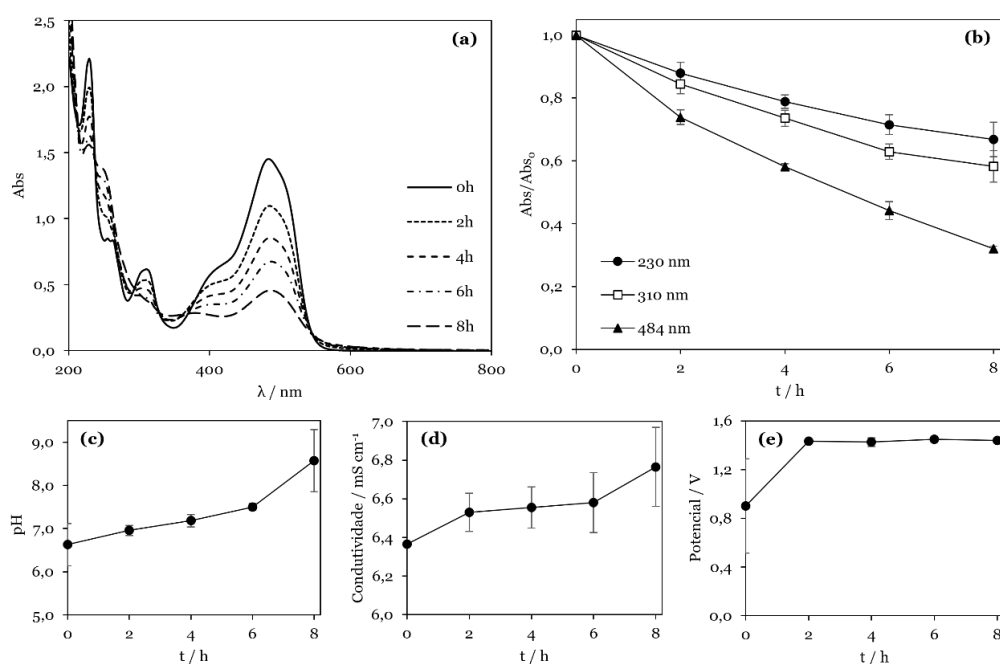


Figura 4.25 – Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial, durante os ensaios de eletrocatalise do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de SrFeO_3

Através da análise destes resultados, é possível verificar que:

- A variação da absorvância, ao longo do tempo de ensaio, indica a degradação do corante, com valores de decaimento da banda a 484 nm superiores a 55%, para todos os elétrodos. As bandas a 230 e 310 nm apresentam decaimentos menores. Este comportamento poderá estar relacionado com o facto da quebra da ligação azo se dar mais facilmente do que a abertura dos anéis aromáticos, associados a estes dois comprimentos de onda, e com o facto de alguns metabolitos aromáticos formados poderem absorver nestes comprimentos de onda.
- A variação do pH apresenta-se semelhante em todos os ensaios realizados, com um pH inicial médio de ~6, seguido de um aumento e estabilização entre valores de pH de 8 e 9. Esta variação poderá estar associada com a formação de produtos de degradação com pH básico, tal como a amina 1A2N.
- Os valores de condutividade apresentam-se, relativamente, constantes durante cada ensaio realizado, com pequenas variações, entre valores de 6,4 e 6,8 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Este comportamento poderá estar relacionado com a elevada concentração de eletrólito usada, 5 g L⁻¹ Na₂SO₄, não sendo possível verificar nenhuma influência, nem relação, na sua variação com a degradação do corante.
- Os potenciais registados encontram-se entre valores de 1 a 6 V, aumentando, de uma forma geral, para os ensaios realizados com os elétrodos com menor teor em Fe.

No gráfico apresentado na Figura 4.26, é possível observar que não existe nenhuma correlação evidente entre o aumento do teor de ferro, na estrutura da perovskite, e o valor da percentagem do decaimento Abs_{484nm} obtido, após 8 horas. Adicionalmente, não se verificou uma melhoria significativa na atividade eletrocatalítica dos elétrodos das perovskites parcialmente substituídas.

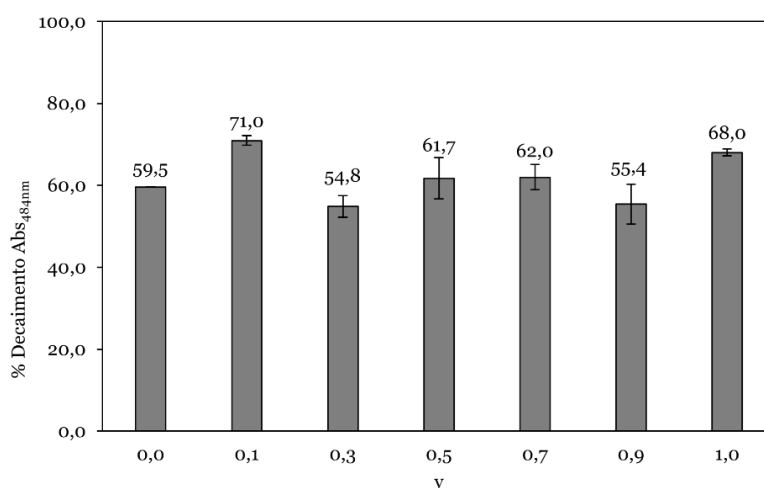


Figura 4.26 – Percentagem do decaimento da Abs_{484 nm} obtida na aplicação dos elétrodos da série SrTi_{1-y}Fe_yO₃ em ensaios de degradação eletrocatalítica do corante AO7, após 8 horas

Para alguns dos elétrodos, nomeadamente, aqueles com menor teor em ferro, verificou-se alguma dificuldade em aplicar, e manter, a corrente durante as 8 horas de ensaio eletrocatalítico. Esta limitação poderá estar associada tanto à condutividade do próprio material como à natureza, e estado, dos contactos realizados entre os diferentes componentes do eletrodo. Mesmo aplicando uma densidade de corrente baixa, 1 mA cm^{-2} , a libertação de oxigénio no eletrodo durante o ensaio pode promover a desintegração dos pós da pastilha.

Os melhores resultados foram obtidos para os elétrodos de SrFeO_3 e $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, atingindo-se os respetivos valores de percentagem de decaimento, da banda a 484 nm, de 68,0 e 71,0%. Tendo em consideração estes resultados e limitações, o eletrodo de SrFeO_3 foi o escolhido para a realização de estudos foto- e fotoeletrocatalíticos.

4.2.2.3 Ensaio de degradação foto- e fotoeletrocatalítica do AO7 com o eletrodo de SrFeO_3

(i) Atividade foto- e fotoeletrocatalítica do eletrodo SrFeO_3

Na Figura 4.27, verifica-se que o eletrodo de SrFeO_3 não possui atividade fotocatalítica na degradação do corante AO7, sob luz visível. Estes resultados podem estar relacionados com o elevado valor da E_g da perovskite em questão, 3,75 eV (secção 3.2.1.2), que sugere a energia UV ($\lambda \leq 330,6 \text{ nm}$) como a mais eficaz para a ativação fotocatalítica deste material. Na aplicação destes elétrodos, como fotocatalisadores, é necessário ter, também, em consideração a pequena área superficial disponível, cerca de $1,3 \text{ cm}^2$. A área superficial do material é um parâmetro importante na otimização e estudo das propriedades fotocatalíticas dos compostos tipo perovskite (Wei et al. 2021). Um aumento na área superficial traduz-se num aumento dos locais de ativação da reação fotocatalítica, levando a uma otimização no rendimento do uso da radiação incidente.

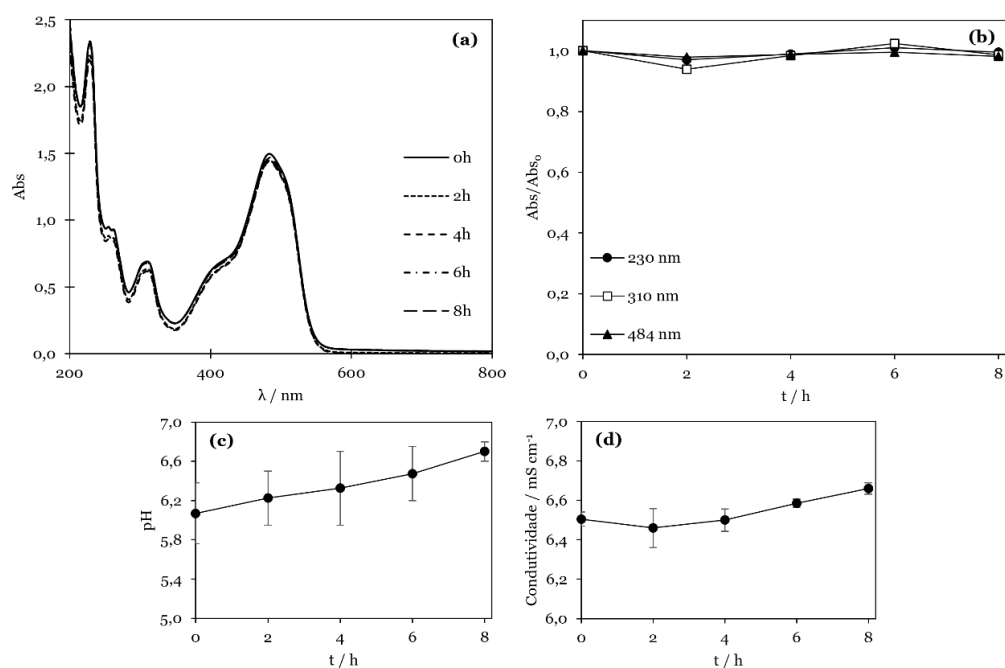


Figura 4.27 – Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH e (d) condutividade durante os ensaios de fotocatalise, sob luz visível, do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de SrFeO_3

Relativamente à aplicação fotoeletrocatalítica do eletrodo de SrFeO_3 , os resultados produzidos na Figura 4.28, demonstram uma diminuição acentuada da banda a 484 nm após as primeiras 2 horas, resultando num decaimento de 46,3%. Segue-se uma diminuição mais gradual da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$, até atingir 74,1% de redução da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$, após as 8 horas de ensaio. A variação dos valores de pH, condutividade e potencial, ao longo do ensaio fotoeletrocatalítico, apresenta-se semelhante ao observado para o ensaio eletrocatalítico (Figura 4.25 (c), (d) e (e)).

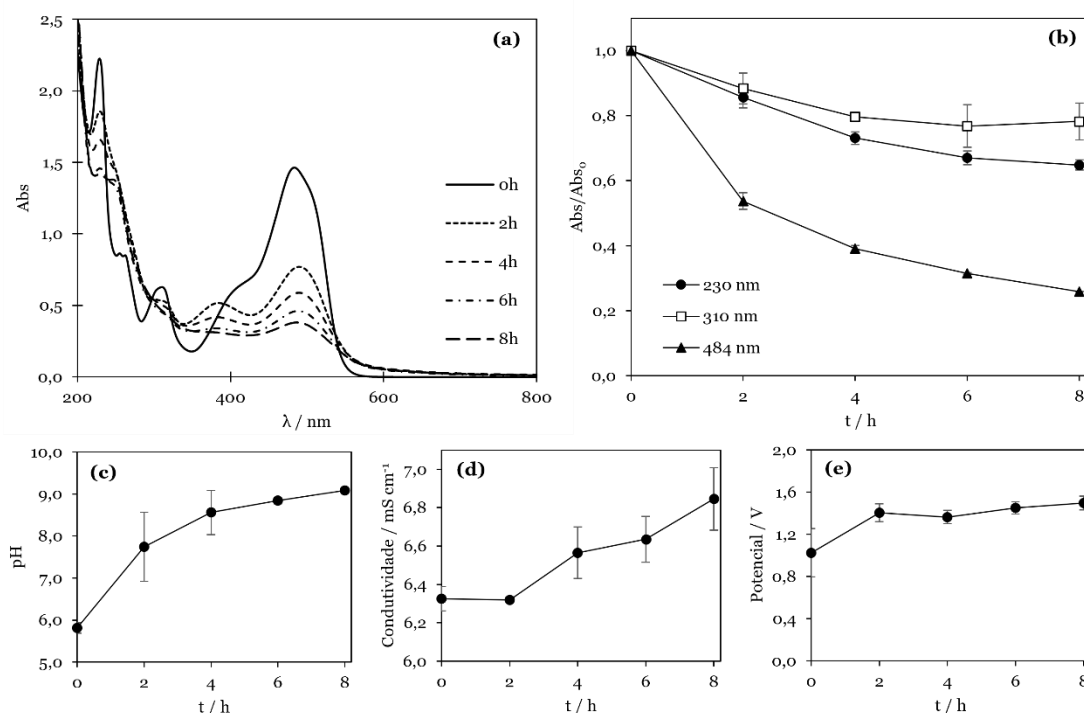


Figura 4.28 – Variação da (a) absorvância, (b) absorvância relativa, para os comprimentos de onda de 230, 310 e 484 nm, (c) pH, (d) condutividade e (e) potencial, durante os ensaios de fotoeletrocatalise, sob luz visível e $j=1 \text{ mA cm}^{-2}$, do corante AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o elétron de SrFeO_3

A vantagem da aplicação fotoeletrocatalítica, deste tipo de eletrodos, reside na combinação da oxidação foto- e eletrocatalítica. A aplicação de corrente auxilia a separação dos elétrons excitados, através da incidência da luz visível, transportando-os para o cátodo (Wei et al. 2021). Esta separação deixa as lacunas (h^+), na superfície do ânodo, livres para participarem na formação de radicais livres, contribuindo para a consequente oxidação das moléculas orgânicas em solução (Figura 2.5). No entanto, tendo em consideração que o eletrodo de SrFeO_3 não apresentou atividade fotocatalítica, a melhoria observada, na degradação do AO7, poderá estar associada com a degradação de alguns produtos de degradação, por fotólise, o que pode resultar na maior diminuição da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$, observada durante o processo combinado.

Adicionalmente, o eletrodo de SrFeO_3 apresenta-se como uma alternativa de imobilização mais eficaz do que a deposição em espuma de Ni, descrita no subcapítulo 4.1. Durante o decorrer dos vários ensaios realizados não se verificou a queda de pós nem desintegração da pastilha. No entanto, após mais de 90 horas de utilização tornaram-se visíveis algumas marcas de desgaste à superfície da pastilha, em fotos obtidas através de uma lupa (WILD M3B, Leica) com ampliações de $6,4\times$ (Figura 4.29(a) e (c)) e de $16\times$ (Figura 2.29 (b) e (d)).

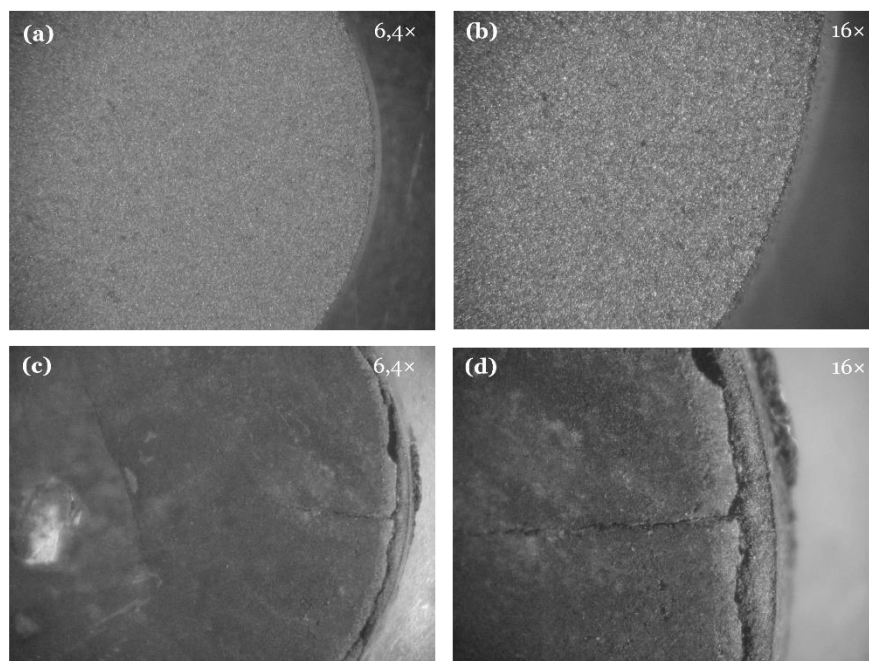


Figura 4.29 – Superfície do eletrodo de SrFeO_3 (a) e (b) antes e (c) e (d) depois de 90 horas de utilização

Na Figura 4.30 (a), observa-se uma maior redução da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$, para os ensaios de fotoeletrocatalise quando comparado com os de eletrocatalise, sendo esta mais significativa nas primeiras 6 horas de ensaio. Ao final das 8 horas, a diferença na percentagem de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ é menor, tendo sido atingido 68,0% e 74,1% para os respectivos ensaios de eletro- e fotoeletrocatalise (Figura 4.30 (b)).

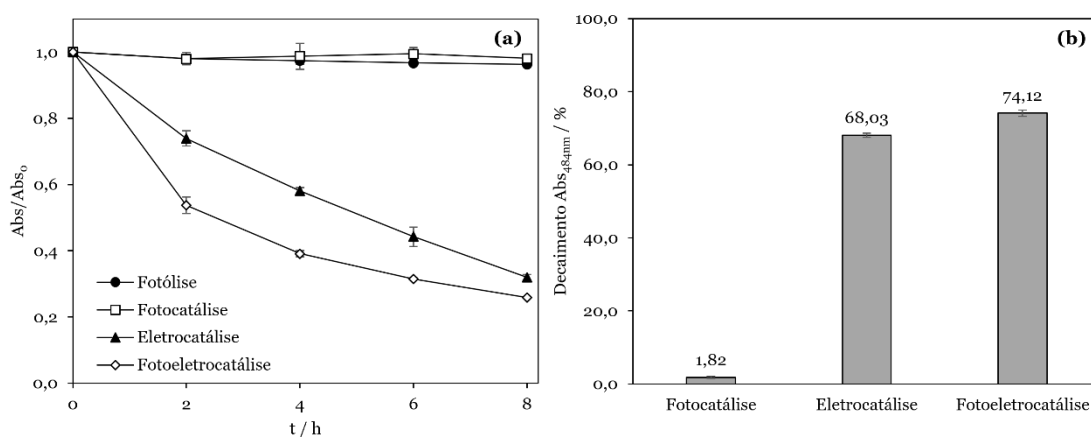


Figura 4.30 – Comparação da variação da (a) absorvância relativa e (b) percentagem de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$, após 8 h, para os ensaios de foto-, eletro- e fotoeletrocatalise do corante AO7, com o eletrodo de SrFeO_3

Contudo, apesar de resultados finais próximos, as variações de absorvância relativa, para os três comprimentos de onda monitorizados, durante os dois tipos de ensaios, indicam a ocorrência de diferentes mecanismos de degradação e/ou presença de produtos de degradação.

(ii) Análise dos produtos de degradação

Os ensaios de eletro- e fotoeletrocatalise com o eletrodo de SrFeO_3 , foram monitorizados por RP-HPLC e IE-HPLC, para determinar a concentração do corante AO7 e detetar a formação de produtos de degradação, tal como AS, 1A2N, BQ e ácidos carboxílicos de cadeia curta. A variação da concentração destes compostos, ao longo das 8 horas de ensaio eletro- e fotoeletrocatalítico, encontra-se na Figura 4.31.

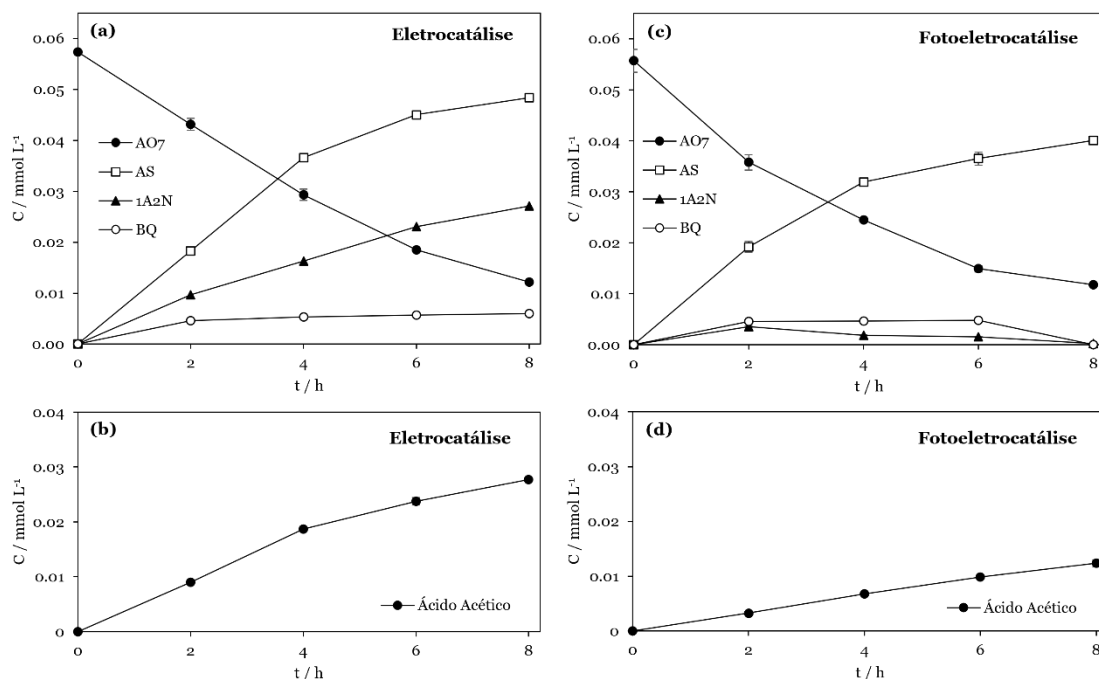


Figura 4.31 – Variação da concentração do AO7 e metabolitos de degradação, ao longo dos ensaios de (a) e (b) eletro- e (c) e (d) fotoeletrocatalise, sob luz visível, do AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, com o eletrodo de SrFeO_3

Durante os ensaios de eletrocatalise verificou-se um aumento gradual da concentração do AS e 1A2N, simultânea à diminuição da concentração da molécula do corante. Estes resultados sugerem a quebra da ligação azo e consequente formação dos dois metabolitos como um dos passos do mecanismo de degradação. A concentração da BQ e do ácido acético aumentou gradualmente ao longo de todo o tempo de ensaio. A presença, e o aumento da concentração, destes metabolitos indica a degradação de alguns dos produtos de degradação iniciais.

Para os ensaios fotoeletrocatalíticos, a concentração de 1A2N e de BQ mantém-se baixa durante as 8 horas. Este comportamento poderá estar associado com o fato de ambas as moléculas sofrerem fotólise sob luz visível (Figuras VI.1 e VI.2, apêndice VI). Considerando que o eletrodo de SrFeO_3 não demonstrou uma atividade fotocatalítica significativa, os metabolitos em questão serão produzidos, maioritariamente, durante o processo eletrocatalítico, seguindo-se a sua degradação por incidência

de radiação visível. Outra explicação poderá residir no facto de a 1A2N dimerizar, por auto-oxidação, o que impede a sua deteção, e a degradação posterior com formação de BQ.

(iii) Toxicidade

Para determinar a variação da toxicidade, foram realizados testes com *D. magna* para a amostra inicial e as duas amostras finais, obtidas após 8 horas de ensaio eletro- e fotoeletrocatalítico com o elétrodo SrFeO₃. Todos os testes foram validados pela observação de uma mortalidade inferior a 10% no controlo. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultados dos testes de toxicidade aguda realizados com *D. magna*

Amostra	EC _{50, 48h} (%)
Solução inicial (25 mg L ⁻¹ AO7 + 5 g L ⁻¹ Na ₂ SO ₄)	Não tóxico
Solução final (8h) eletrocatalise	12,08
Solução final (8h) fotoeletrocatalise	33,64

A solução inicial apresentou-se não tóxica para o organismo testado. Estes resultados encontram-se concordantes com os valores de EC_{50, 48h}, para *D. magna*, reportados na literatura e *SDS* (*Safety data sheet*), para os dois componentes da solução: 57,26 mg L⁻¹ para o corante AO7 (*SDS*) e 4,580 mg L⁻¹ para o Na₂SO₄ (Mount et al. 1997). As concentrações presentes na solução inicial são, para o caso do corante AO7, muito inferiores, e no caso do eletrólito, próximas dos valores dos EC_{50, 48h} indicados para cada componente, resultando numa solução não tóxica.

Relativamente às soluções finais, ambas apresentaram toxicidade para o organismo testado. A solução final obtida após 8 horas de eletrocatalise apresentou-se mais tóxica do que a obtida após o mesmo tempo de fotoeletrocatalise. Tendo em consideração que a solução inicial se mostrou não tóxica, a toxicidade observada, para as duas soluções finais, poderá estar associada à formação de produtos de degradação, mais tóxicos do que a molécula inicial de AO7. Na Tabela 4.3, encontram-se os valores das EC_{50, 48h} (*D. magna*) dos metabolitos AS, 1A2N e BQ e as respetivas concentrações, determinadas por RP-HPLC, após cada ensaio catalítico.

Tabela 4.3 – Valores das EC_{50, 48h} (*D. magna*) e concentrações determinadas por RP-HPLC, após 8 horas de ensaio eletro- e fotoeletrocatalítico, com o elétrodo de SrFeO₃, para os produtos de degradação monitorizados

Produto de degradação	EC _{50, 48h} (<i>D. magna</i>) (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	
		Eletrocatalise	Fotoeletrocatalise
AS	23	8,4	6,9
1A2N	0,374	4,3	~0
BQ	1 – 3,5	0,7	~0

De uma forma geral, podemos verificar que todos os produtos de degradação apresentam uma maior toxicidade, comparativamente, com o corante, possuindo valores de EC_{50, 48h} (*D. magna*) muito inferiores. Tendo em consideração esta informação, e as concentrações finais de cada um dos produtos de degradação, a toxicidade elevada da solução obtida, após a eletrocatalise, poderá estar

associada à presença de uma elevada concentração de 1A2N. A toxicidade elevada deste produto de degradação encontra-se de acordo com o referenciado na literatura (Gottlieb et al. 2003, Rawat et al. 2018). No entanto, outros produtos de degradação, não identificados, podem contribuir para a toxicidade observada nas soluções finais, principalmente para a solução obtida após o ensaio de fotoeletrocatalise.

4.2.3. Conclusões

O trabalho desenvolvido teve como objetivo a preparação de eléctrodos de perovskite pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, e o estudo da sua aplicação como foto-, eletro- e fotoeletrocatalisadores na degradação do corante AO7, sob luz visível. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- A preparação dos eléctrodos de $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ foi executada com sucesso, sendo possível aplicar todos como ânodos na degradação eletrocatalítica do corante AO7. No entanto, para alguns dos eléctrodos, com menor teor em ferro, verificaram-se dificuldades em aplicar e manter a corrente durante todo o tempo de ensaio, o que poderá estar associado à baixa condutividade de alguns óxidos ou ao estado dos contactos entre os componentes do eléctrodo.
- Os melhores resultados foram obtidos como os eléctrodos de SrFeO_3 e $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, atingindo-se os respetivos valores de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ de 68,0 e 71,0%.
- O eléctrodo de SrFeO_3 não apresentou atividade fotocatalítica, sob luz visível, mas apresentou uma ligeira melhoria na degradação do AO7 quando aplicado em ensaios de fotoeletrocatalise, com um decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ de 74%, após 8 horas.
- A análise da concentração de 1A2N e BQ, durante os ensaios de fotoeletrocatalise, indica que a formação destes produtos ocorre, maioritariamente, através do processo de eletrocatalise, seguido da sua degradação por fotólise, sob radiação visível.
- As soluções finais, obtidas após a aplicação eletro- ou fotoeletrocatalítica, apresentaram uma toxicidade superior, para a *D. magna*, quando comparada com a solução inicial. A solução obtida após o ensaio de eletrocatalise apresenta uma maior toxicidade, com um $\text{EC}_{50, 48\text{h}}$ (*D. magna*) de 12,08%. Esta poderá estar associada à presença de uma elevada concentração do 1A2N, tóxica para este organismo, ou de outros produtos de degradação não identificados.
- O eléctrodo de SrFeO_3 foi utilizado por mais de 90 horas, não se verificando alterações na sua atividade foto-, eletro ou fotoeletrocatalítica. Observou-se o aparecimento de algumas fissuras na superfície do eléctrodo. No entanto, não se registou nenhuma queda de pós ou desintegração da pastilha.

Capítulo 5

Aplicações fotocatalíticas de suspensões de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite sob luz visível

Neste capítulo, descrevem-se os materiais e métodos, e apresentam-se os resultados das aplicações de suspensões de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite, como fotocatalisadores, na degradação de diferentes poluentes orgânicos.

Numa primeira fase, todos os óxidos do tipo perovskite, pertencentes às famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$, sintetizados e caracterizados no Capítulo 3, foram testados quanto à sua atividade fotocatalítica na degradação de soluções aquosas de AO7. Através deste estudo, foi possível identificar, e selecionar, a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, como a que exibiu melhor atividade fotocatalítica. Esta série foi testada, novamente, quanto à sua atividade na degradação do AO7, sob diferentes condições experimentais. Para o óxido que apresentou os melhores resultados, $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, testou-se a influência da concentração da suspensão de pós, da concentração inicial de corante e do pH inicial na sua atividade fotocatalítica. A detecção e monitorização de alguns produtos de degradação, ao longo dos ensaios experimentais, permitiu propor um possível mecanismo de degradação do corante. A toxicidade aguda com *D. magna* foi determinada para as amostras iniciais e finais. Por fim, estudou-se a aplicação do óxido $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ como fotocatalisador na degradação de dois poluentes, o antibiótico oxitetraciclina e o inseticida imidaclopride, sob luz visível. Estudou-se a degradação de cada poluente individualmente e misturas dos dois, em água destilada e numa matriz real.

5.1 Determinação da atividade fotocatalítica dos óxidos das famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ na degradação do corante AO7

Os óxidos do tipo perovskite, pertencentes às famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$, foram testados quanto à sua atividade fotocatalítica na degradação do corante AO7, sob luz visível. Este tratou-se de um estudo preliminar, para determinar e selecionar a série de óxidos mais adequados para este tipo de aplicação.

5.1.1 Materiais e Métodos

Condições experimentais

A atividade fotocatalítica, de cada óxido, foi testada na degradação de 10 mL de uma solução aquosa, de 10 mg L⁻¹ do corante AO7, sob radiação visível, segundo a montagem experimental esquematizada na Figura 5.1. Esta consiste num suporte circular com capacidade para 12 tubos de ensaio, e uma

lâmpada de 300 W (Osram) no centro, cujo espectro de emissão se encontra na Figura IV.2, do apêndice IV.

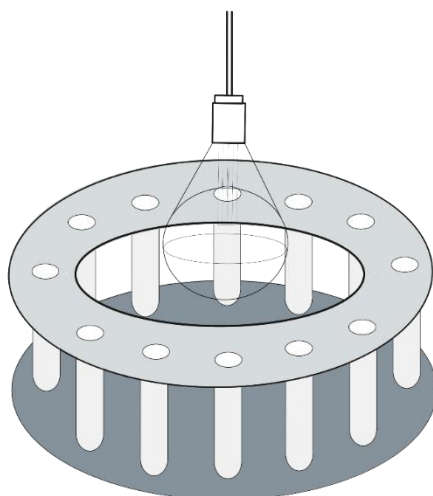


Figura 5.1 – Esquema da montagem circular (MC) experimental utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica do corante AO7, com os óxidos pertencentes às famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃

Os ensaios de adsorção e fotocatalise foram realizados de acordo com o procedimento esquematizado na Figura 5.2. Para cada perovskite, três amostras de 2 ou 5 mg de pós (0,2 ou 0,5 g L⁻¹) foram dispersas em 10 mL de uma solução de 10 mg L⁻¹ de AO7. Estas amostras foram, de seguida, submetidas a 15 minutos num banho de ultrassons (US), para facilitar a suspensão dos sólidos na solução aquosa, seguido de 45 minutos de agitação orbital, a 70 u min⁻¹, na MC, e na ausência de radiação visível. Esta primeira parte do procedimento tem como objetivo assegurar que se atinge o equilíbrio adsorção/desadsorção, entre as moléculas de AO7 e a superfície dos pós das perovskites. Após a recolha de amostras de 3 mL, de cada tubo, procedeu-se à mistura do volume restante num banho de US, com o objetivo de homogeneizar a suspensão. Esta foi, de seguida, dividida entre dois tubos de ensaio, com 10 mL cada. Os dois tubos foram distribuídos na MC e submetidos à radiação da lâmpada de 300 W, durante 1 hora, sob uma agitação orbital de 70 u min⁻¹.

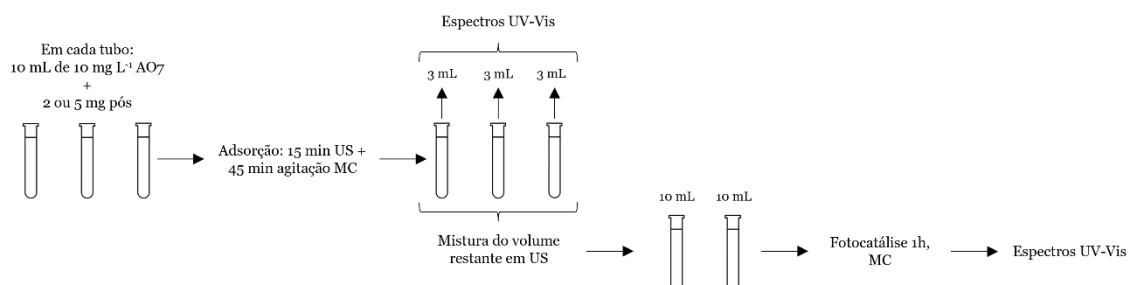


Figura 5.2 – Esquema geral do procedimento experimental executado para a avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos do tipo perovskite pertencentes às famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃

Os ensaios de fotólise foram realizados de acordo com a segunda parte do procedimento descrito, e na ausência de fotocatalisador. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em triplicado e os de fotocatalise (e fotólise) em duplicado.

Monitorização dos ensaios

As amostras recolhidas foram submetidas a 5 minutos de centrifugação, a uma velocidade de 5000 rpm, para facilitar a separação das perovskites em suspensão. Após esse procedimento, o sobrenadante foi recolhido e analisado através da técnica de espectrofotometria de absorção no UV-vis, recorrendo ao mesmo equipamento e procedimento descrito na secção 4.1.1.2.

5.1.2 Resultados e Discussão

5.1.2.1 Perovskites “mãe”

Na Figura 5.3 (a), encontram-se os resultados dos ensaios de adsorção (15 minutos US seguido de 45 minutos na MC) obtidos com as suspensões, das diferentes perovskites “mãe” e a solução de corante. Os resultados são apresentados em valores de massa de corante adsorvido ($\text{mg AO}_{7\text{ad}}$) por massa de catalisador em suspensão (g_{cat}). De uma forma geral, todas as perovskites demonstraram a capacidade de adsorver as moléculas de AO7, após 1 hora de agitação, com destaque para o SrFeO_3 .

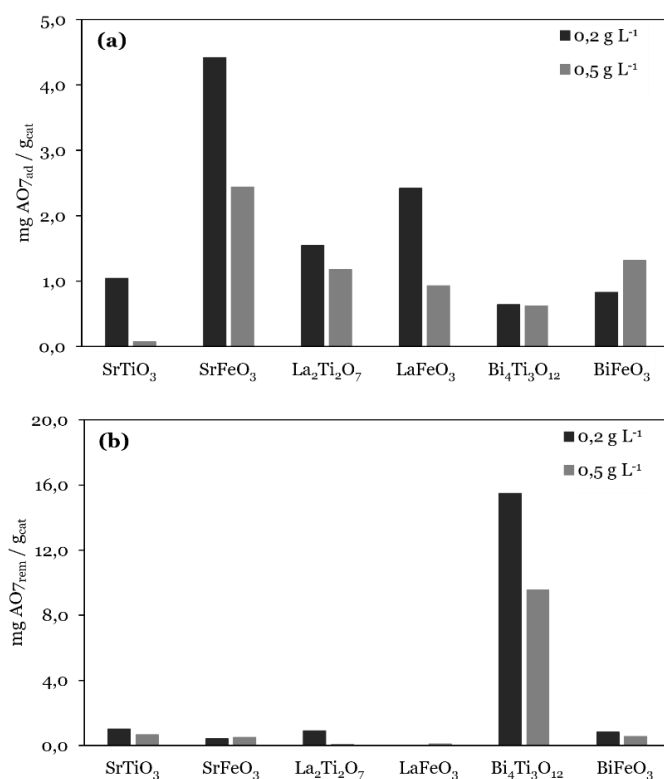


Figura 5.3 – Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites “mãe”

A Figura 5.3 (b) apresenta os resultados do estudo da atividade fotocatalítica, das perovskites “mãe”, na degradação de soluções de 10 mg L⁻¹ de AO7, para as duas concentrações de suspensão de pós testadas, 0,2 g L⁻¹ e 0,5 g L⁻¹. Entre os óxidos testados, o Bi₄Ti₃O₁₂ apresentou melhor atividade fotocatalítica, atingindo valores de 15,5 e 9,6 mg AO7 removido (mg AO7_{rem}) por g_{cat}, para as respectivas concentrações de catalisador de 0,2 g L⁻¹ e 0,5 g L⁻¹. Estes resultados encontram-se concordantes com os reportados por Wang et al. (2013), que após sintetizarem o Bi₄Ti₃O₁₂, pelo método cerâmico (T = 700 °C, por 24 horas), verificaram a sua atividade fotocatalítica, sob luz visível, na degradação, quase total, de dois poluentes orgânicos. Apesar da sua elevada E_g (3,30 eV), a atividade fotocatalítica observada pode ser explicada através da estrutura deste óxido, nomeadamente o ângulo da ligação Ti-O-Ti e a disposição das camadas que o constitui (descrito na secção 3.2.1.5). Estas características podem contribuir para a separação dos pares eletrão/lacuna, gerados à superfície do catalisador, após incidência da radiação, promovendo uma melhoria na sua atividade fotocatalítica (Yao et al. 2004).

Para as perovskites “mãe” SrTiO₃, SrFeO₃ e La₂Ti₂O₇, os resultados apresentados na Figura 5.3 (b) encontram-se concordantes com as respectivas E_g, de 3,43 eV, 3,37 eV e 3,97 eV, determinadas por ERD. Estas indicam que as três perovskites são mais adequadas para uma aplicação fotocatalítica sob radiação UV. Esta afirmação encontra-se de acordo com o reportado na literatura, onde os óxidos SrTiO₃ e La₂Ti₂O₇ apresentam apenas atividade fotocatalítica sob radiação UV, devido às suas elevadas E_g (Liu et al. 2013, Jiang et al. 2019, Leroy et al. 2020). O SrFeO₃ é reportado na literatura como um fotocatalisador ativo sob luz visível (Ghaffari et al. 2012a). No entanto, é de salientar que parâmetros como a temperatura de síntese podem influenciar as características óticas (E_g) e morfológicas destes compostos, i.e., uma temperatura de síntese mais elevada pode levar à formação de amostras de SrFeO₃ de partículas de maiores dimensões, resultando numa redução da área superficial disponível para esta aplicação.

As perovskites LaFeO₃ e BiFeO₃, apesar das suas respectivas E_g de 2,20 eV e 2,00 eV, quase não apresentaram atividade fotocatalítica, sob luz visível. A atividade fotocatalítica destas duas perovskites é reportada, na literatura, como estando diretamente relacionada com a área superficial dos pós sintetizados (Ismael e Wark. 2019, Haruna et al. 2020). As duas amostras testadas apresentaram um tamanho de grão elevado, podendo atingir valores superiores a 5 µm (Figuras 3.11 e 3.15), o que pode ter influenciado, negativamente, a sua atividade fotocatalítica. Durante os ensaios de fotocatalise observou-se, também, a deposição das amostras de LaFeO₃ e BiFeO₃ no fundo dos respetivos tubos de ensaio, de uma forma mais significativa do que para as outras amostras, com a exceção da perovskite SrFeO₃. Esta deposição pode estar relacionada com a densidade dos pós das amostras, e a velocidade e natureza da agitação orbital não ser suficiente para as manter em suspensão. Esta particularidade vai reduzir a quantidade de perovskite em suspensão, passível de ser irradiada, e consequentemente, ativada pela radiação visível incidente.

5.1.2.2 Família (Sr,La)(Ti,Fe)O₃

Série Sr_{1-x}La_xTiO₃

Na Figura 5.4 (a) encontram-se os resultados obtidos após 1 hora de agitação no escuro, e de se atingir o equilíbrio adsorção/desadsorção, para a série Sr_{1-x}La_xTiO₃ com x = 0, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4. Estes resultados indicam que, para os óxidos parcialmente substituídos com lantânio, um aumento na concentração da suspensão traduziu-se num aumento da massa de AO7 adsorvida, por massa de catalisador. Estes resultados indicam que, para a adsorção do corante, um aumento da área superficial resulta no aumento do valor da massa de AO7 adsorvida.

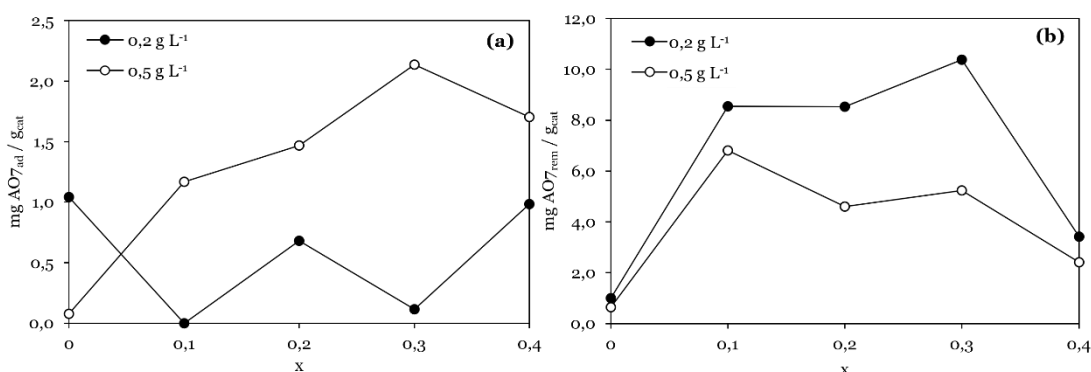


Figura 5.4 – Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalíse, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série Sr_{1-x}La_xTiO₃

Relativamente ao estudo da atividade fotocatalítica desta série de perovskites, os resultados, apresentados na Figura 5.4 (b), demonstram que a substituição parcial com lantânio originou óxidos com atividades superiores à “mãe” SrTiO₃. Esta atividade aumenta com o aumento do valor de x, até x = 0,3, após o qual se observa uma diminuição para valores mais próximos dos obtidos para a “mãe”. A variação da massa de AO7_{rem} / g_{cat} em função do aumento de x apresenta o mesmo perfil para as duas concentrações de suspensões testadas.

A atividade observada, para esta série de óxidos, encontra-se concordante com o reportado por Tonda et al. (2014), que após a aplicação de amostras de SrTiO₃ e SrTiO₃ parcialmente substituído com lantânio, relataram, para o último, uma ligeira melhoria na atividade fotocatalítica, na degradação de soluções do corante rodamina B, sob luz solar. No entanto, é de salientar que esta série apresenta melhores resultados quando aplicada sob radiação UV (Bradha et al. 2015, Nunes et al. 2017), o que se encontra concordante com os valores de E_g obtidos para esta série (Tabela 3.16).

Série Sr_{1-x}La_xFeO₃

Na Figura 5.5 encontram-se os resultados obtidos após os ensaios de adsorção e fotocatalíse, realizados para os óxidos da série Sr_{1-x}La_xFeO₃, com x = 0, 0,05 e 0,1.

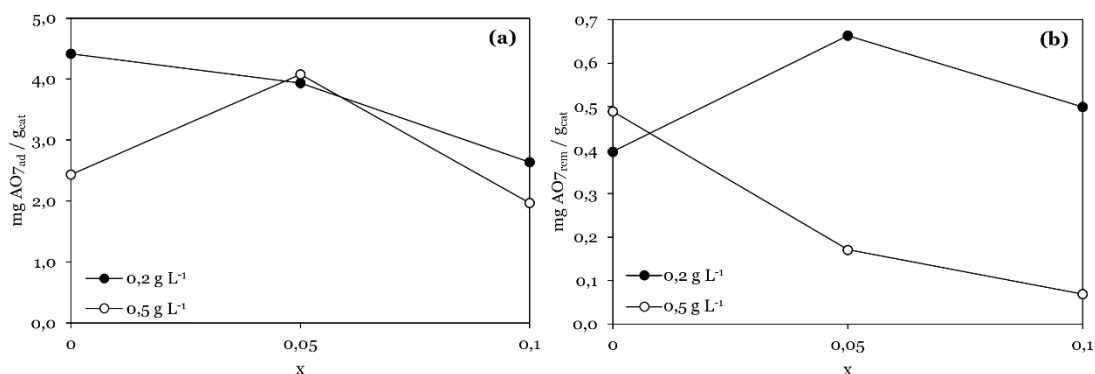


Figura 5.5 – Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série Sr_{1-x}La_xFeO₃

Estes resultados indicam que, as amostras dos pós pertencentes a esta série são mais eficazes na adsorção das moléculas de AO7 do que na sua degradação fotocatalítica. Os valores obtidos após os ensaios de fotocatalise apresentam-se, aproximadamente, dez vezes menores do que os obtidos após os ensaios de adsorção, correspondendo a um valor máximo de percentagem de decaimento da Abs_{484nm} de 3,4%. A série Sr_{1-x}La_xFeO₃ não apresenta atividade fotocatalítica significativa, sob luz visível, o que se encontra concordante com os valores elevados das E_g , entre 3,37 eV e 3,51 eV, determinados para esta série (Tabela 3.20).

5.1.2.3 Família (Sr,Bi)(Ti,Fe)O₃

Série Sr_{1-x}Bi_xTiO₃

Os resultados dos ensaios de adsorção e fotocatalise, obtidos com a série Sr_{1-x}Bi_xTiO₃, com x = 0, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2 e 0,3, encontram-se na Figura 5.6. Os valores obtidos após os ensaios de adsorção, Figura 5.6 (a), apresentam-se inferiores a 3,5 mg AO7_{ad}/g_{cat}, com um máximo de percentagem de decaimento da Abs_{484nm} observado de 9%. As variações observadas podem estar relacionadas com variações no tamanho do grão das amostras de pó utilizadas, e consequente variação da área superficial de catalisador disponível.

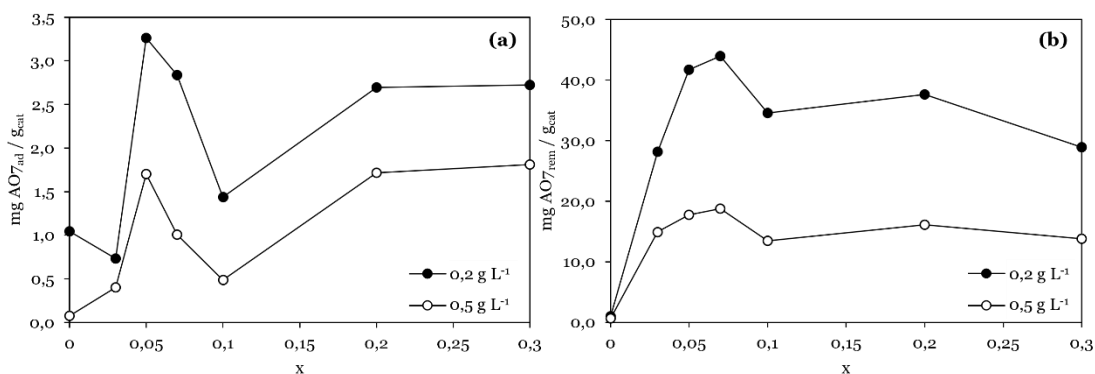


Figura 5.6 – Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovesquites pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

Todos os óxidos parcialmente substituídos com bismuto apresentaram atividade fotocatalítica superior à perovesquite “mãe” SrTiO_3 (Figura 5.6 (b)). O perfil da variação apresenta-se semelhante para ambas as concentrações das suspensões de pós testadas ($0,2$ e $0,5 \text{ g L}^{-1}$), com um aumento inicial da atividade fotocatalítica, até $x = 0,07$, seguido de uma diminuição e consequente estabilização dos valores para o resto da série. Estes resultados indicam a existência de uma quantidade ideal de bismuto, nesta estrutura perovesquítica, para a degradação fotocatalítica do AO7, e que esta se encontra entre $x = 0,05$ e $0,07$. A atividade fotocatalítica, destes óxidos, encontra-se concordante com o estudo realizado com filmes de $\text{Ni/Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ (Nunes et al. 2020), descrito no subcapítulo 4.2. No entanto, no caso da aplicação dos pós em suspensão, é possível controlar, de uma forma mais eficaz, a quantidade de perovesquite disponível para participar na reação fotocatalítica do corante. Considerando estes resultados, e que para algumas perovesquites se verificou uma degradação quase completa do corante, a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ apresenta-se como muito promissora para a aplicação como fotocatalisadores na degradação de poluentes orgânicos, sob luz visível.

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

Os resultados dos ensaios de adsorção e fotocatalise, realizados para os óxidos da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, com $x = 0, 0,05$ e $0,1$, encontram-se na Figura 5.7. Estes demonstram que os óxidos desta série se mostram mais eficazes na adsorção do corante do que na sua degradação pelo processo fotocatalítico. Os valores obtidos após os ensaios de fotocatalise apresentam-se inferiores aos obtidos após os ensaios de adsorção, correspondendo a um valor máximo de percentagem de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ de 4,1%.

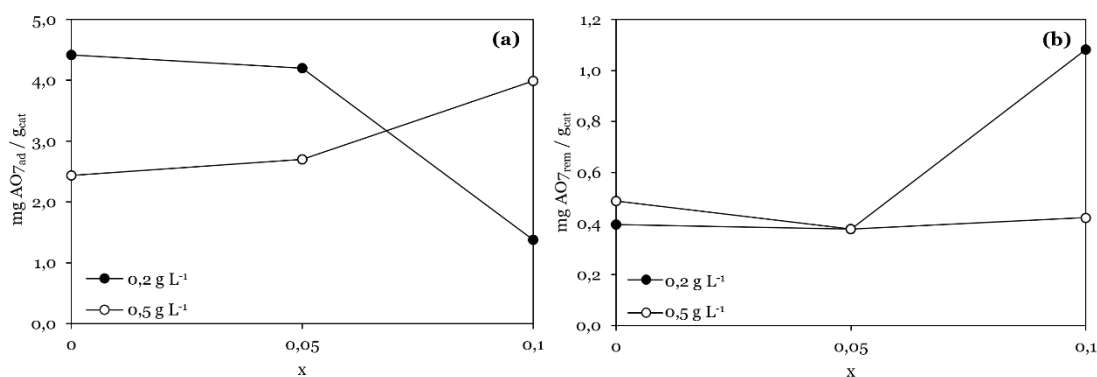


Figura 5.7 – Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série Sr_{1-x}Bi_xFeO₃

Estes resultados indicam que esta série não apresenta atividade fotocatalítica significativa, sob luz visível, para esta aplicação, o que se encontra concordante com os valores das E_g , entre 3,37 eV e 3,42 eV, calculados para estes óxidos (Tabela 3.28).

Série SrTi_{1-y}Fe_yO₃

Na Figura 5.8 encontram-se os resultados obtidos, após os ensaios de adsorção e fotocatalise, com os óxidos pertencentes à série SrTi_{1-y}Fe_yO₃, com y = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 e 1.

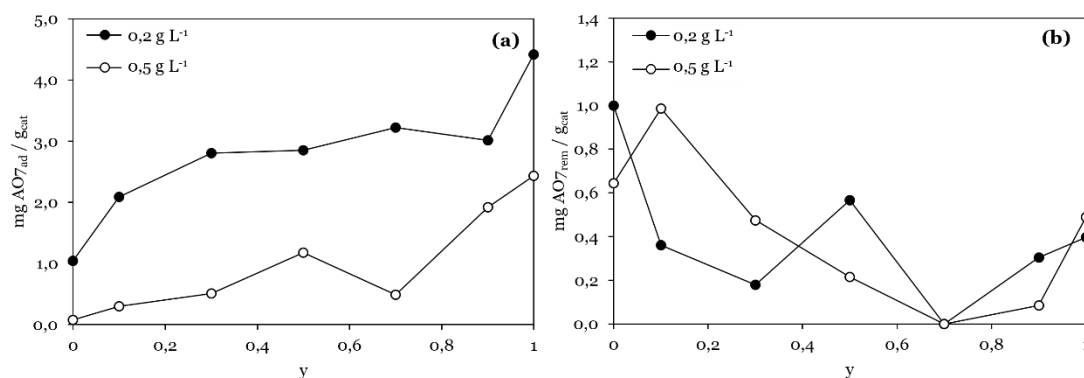


Figura 5.8 – Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovskites pertencentes à série SrTi_{1-y}Fe_yO₃

Os resultados apresentados indicam que, as amostras testadas se apresentam tão, ou mais, eficazes na adsorção das moléculas de AO7 do que como fotocatalisadores na sua degradação. Os valores obtidos, após os ensaios de fotocatalise, apresentam-se inferiores a 1 mg AO7_{rem} / g_{cat}, correspondendo a um valor máximo observado da percentagem de decaimento da Abs_{484nm} de 5,6%. Estes resultados não se encontram concordantes com os baixos valores das E_g calculadas, de 1,99 eV, 2,62 eV e 2,99 eV para os respectivos óxidos com x = 0,5, 0,7 e 0,9, indicando a capacidade destes para serem ativados pela radiação visível, tal como reportado na literatura (Chen et al. 2011, Ghaffari

et al. 2012a). No entanto, os resultados apresentados podem ser explicados pela deposição das amostras, no fundo dos tubos de ensaio, observada após os ensaios fotocatalíticos, impedindo uma irradiação eficaz da área superficial disponível em cada amostra de catalisador testada.

Série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Na Figura 5.9 encontram-se os resultados obtidos, após os ensaios de adsorção e fotocatalise com os óxidos pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Para os dois óxidos parcialmente substituídos é possível verificar um aumento na massa de AO7 adsorvida (por g_{cat}), comparativamente aos valores obtidos com a perovescuite “mãe”, SrTiO_3 (Figura 5.9 (a)). Tendo em consideração que não se observou uma diminuição no tamanho dos grãos dos pós (Figura 3.32), com a substituição parcial dos elementos em questão, estes resultados de adsorção podem estar relacionados com uma variação da carga à superfície do catalisador e a sua interação com as moléculas de AO7 em solução.

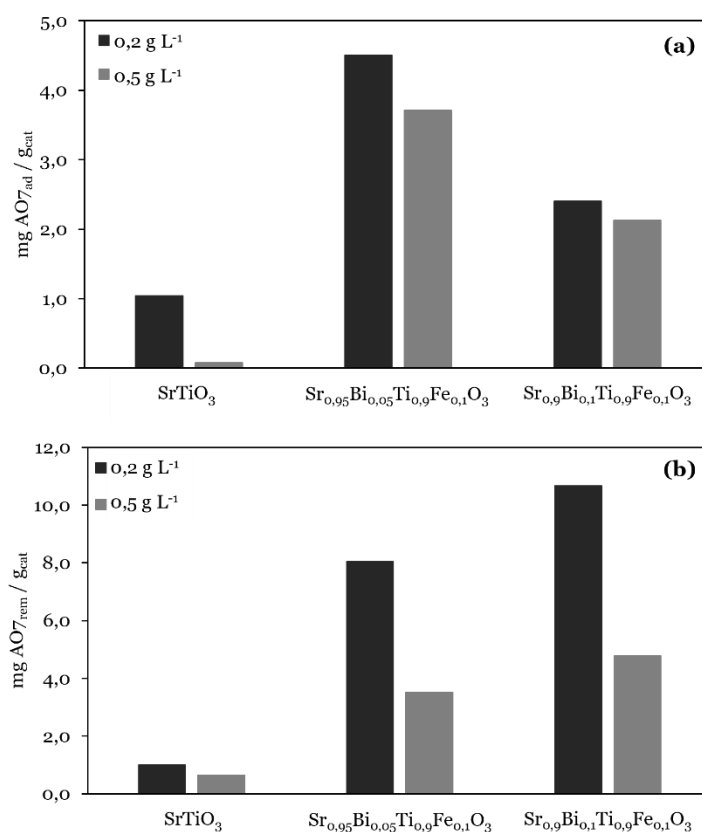


Figura 5.9 – Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, com as perovescuites pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Os resultados obtidos após os ensaios de fotocatalise, Figura 5.9 (b), indicam um aumento substancial da atividade fotocatalítica para os óxidos parcialmente substituídos. Tendo em consideração que os valores das E_g , calculadas para esta série, são $\geq 3,24 \text{ eV}$ (Tabela 3.36), a atividade observada poderá estar associada à substituição parcial de ambos os elementos e o efeito sinérgico da introdução de dois catiões na estrutura (Lin et al. 2022). No entanto, comparando estes resultados

com os obtidos pelos óxidos da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com $x = 0,05$ e $0,1$ (Figura 5.6 (b)), podemos afirmar que a introdução do ião ferro na estrutura resultou em óxidos com uma atividade fotocatalítica, aproximadamente, quatro vezes menor.

5.1.2.4 Família $(\text{La,Bi})(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$

Série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Na Figura 5.10, encontram-se os resultados obtidos após os ensaios de adsorção e fotocatalise, realizados com os óxidos pertencentes à série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, com $x = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 0,95$ e 1 .

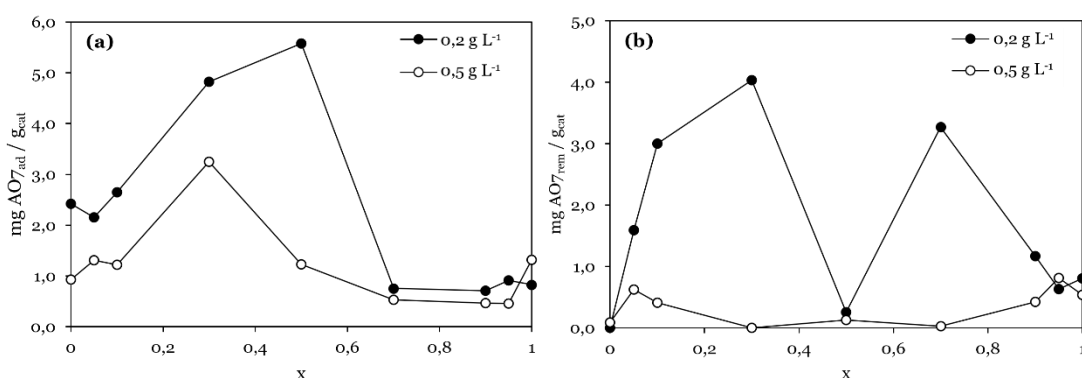


Figura 5.10 – Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, para a série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

Os valores obtidos, após os dois tipos de ensaio, encontram-se na mesma ordem de grandeza. Relativamente aos ensaios de fotocatalise, a variação que se observa na massa de AO7 removida por g_{cat} , com o aumento da concentração do pó em suspensão, corresponde a valores de percentagem de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ muito baixos. Sobre estes resultados é de salientar também a obtenção de valores muito diferentes entre os duplicados (tal como se pode verificar através dos desvios padrão apresentados na Tabela VII.16, do apêndice VII), que pode estar relacionado com a heterogeneidade das amostras desta série (Figura 3.35). Esta característica influencia a quantidade de partículas capazes de se manterem em suspensão, e as que depositam, durante o tempo de ensaio, sob a agitação orbital aplicada. Considerando as baixas E_g , determinadas para estas amostras (Tabela 3.40), e a atividade fotocatalítica, sob luz visível, reportada na literatura (Haruna et al 2020), os resultados descritos podem assim estar associados às características morfológicas das amostras e à limitação da montagem experimental em manter uma suspensão eficaz dos pós.

Série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Na Figura 5.11 encontram-se os resultados dos ensaios de adsorção e fotocatalise obtidos com a série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com $y = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e 1 .

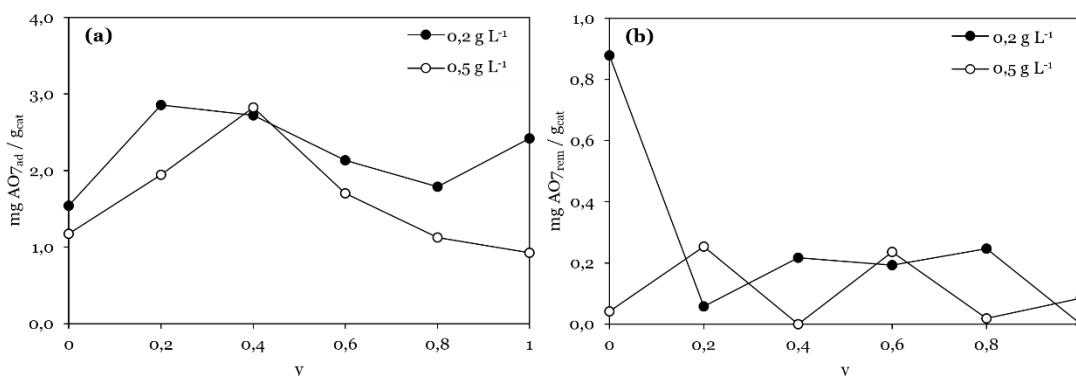


Figura 5.11 – Valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador, obtido após os ensaios de (a) adsorção e (b) fotocatalise, sob luz visível, para a série LaTi_{1-y}Fe_yO₃

Os resultados obtidos após os ensaios de adsorção (Figura 5.11 (a)) demonstram que a variação da concentração do catalisador, entre os dois valores testados, não influencia, de uma forma significativa, a massa de AO7 adsorvida por g_{cat}. Apesar destes se apresentarem, de uma forma geral, superiores para a concentração de 0,2 g L⁻¹, a diferença entre estes valores e os obtidos para a concentração de 0,5 g L⁻¹ é pouco significativa.

Através dos resultados apresentados na Figura 5.11 (b), é possível constatar que os óxidos desta série apresentam uma atividade fotocatalítica reduzida, com valores de massa de AO7 removidos inferiores a 1 mg, por g_{cat}, correspondendo a um máximo observado da percentagem de decaimento da Abs_{484nm} de 2,9%. Para as perovskites com y ≤ 0,4, os resultados encontram-se concordantes com as respectivas E_g, ≥ 3,31 eV (Tabela 3.44). Para as restantes perovskites, os valores calculados são iguais ou inferiores a 2,65 eV, indicando a possibilidade da sua aplicação como fotocatalisadores sob radiação visível. No entanto, é de salientar que se observou, tal como reportado para outras séries, a sedimentação maioritária de algumas das amostras, após os ensaios de fotocatalise, diminuindo a área superficial do catalisador exposta à radiação visível, e capaz de ser ativada.

5.1.3. Conclusões

A execução destes ensaios, teve como principal objetivo o estudo preliminar da atividade fotocatalítica dos óxidos tipo perovskite, pertencentes às famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃, na degradação de soluções de 10 mg L⁻¹ de AO7, e consequente seleção da série mais adequada para este tipo de aplicação. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Apesar da elevada E_g (3,30 eV), o Bi₄Ti₃O₁₂ foi a perovskite “mãe” que exibiu melhor atividade fotocatalítica. Esta atividade poderá estar associada à estrutura cristalina deste óxido e à sua eficiência na separação dos pares e⁻/h⁺, intervenientes no processo fotocatalítico.
- A agitação orbital, aplicada na MC, mostrou-se pouco eficaz para manter as amostras de determinadas perovskites em suspensão durante todo o tempo de ensaio. Esta limitação

vai contribuir para uma redução da área superficial de catalisador, disponível para participar na reação fotocatalítica.

- Apesar das limitações experimentais, três séries apresentaram atividade fotocatalítica para a degradação do AO7, sob luz visível: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Todas estas séries demonstraram que a substituição parcial, dos elementos em questão na estrutura da perovescuite “mãe” SrTiO_3 , resultou numa melhoria da atividade fotocatalítica desta perovescuite. Entre as três séries, a $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ apresentou a melhoria mais significativa, atingindo, para algumas das suas amostras, uma degradação quase total do corante, após 1 hora de irradiação.

5.2 Estudo da atividade fotocatalítica da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ na degradação do corante AO7 sob luz visível

Tendo em consideração os resultados do estudo preliminar, descritos no subcapítulo 5.1, os óxidos do tipo perovskite pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, com $x = 0, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2$ e $0,3$, foram testados quanto à sua atividade fotocatalítica na degradação do corante AO7, sob luz visível. Para o óxido $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foi testada a influência de diferentes variáveis experimentais na sua atividade fotocatalítica, tais como concentração da suspensão de pós, concentração inicial de corante e pH. A estabilidade estrutural, morfológica e ótica deste óxido foi avaliada após a sua reutilização por quatro ciclos. Os principais resultados e conclusões deste estudo foram compilados sob forma de artigo com o título “Visible-light-driven AO7 photocatalytic degradation and toxicity removal at Bi-doped SrTiO_3 ” (Nunes et al. 2022).

5.2.1 Materiais e Métodos

5.2.1.1 Condições experimentais

A atividade fotocatalítica, de cada perovskite, pertencente à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, foi testada na degradação de 100 mL de uma solução aquosa, de 10 mg L^{-1} de AO7, durante 1 hora, sob radiação visível, segundo a montagem experimental esquematizada na Figura 5.12.

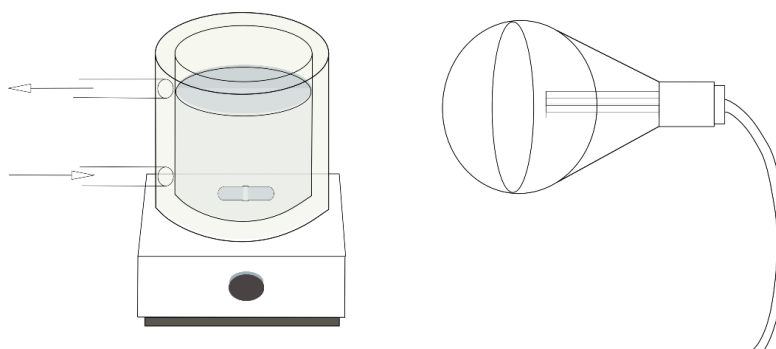


Figura 5.12 – Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação fotocatalítica do AO7, com as suspensões dos óxidos pertencentes à série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

Testou-se a influência da variação de alguns parâmetros experimentais na atividade fotocatalítica da perovskite $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$: a concentração da suspensão dos pós ($0,1, 0,2$ e $0,5 \text{ g L}^{-1}$), a concentração inicial do corante AO7 ($10, 25$ e 50 mg L^{-1}) e o pH ($3, 10$ e natural). O pH foi ajustado, quando necessário, com soluções aquosas de HCl ou NaOH. Todos os ensaios de fotocatalise foram precedidos de 1 hora de agitação da suspensão no escuro, 15 minutos num banho de US seguido de 45 minutos sob agitação na montagem esquematizada na Figura 5.12, para assegurar que se atingia o equilíbrio adsorção/desorção. Os ensaios de fotocatalise com o óxido $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foram realizados durante 2 horas, sob radiação visível, fornecida por uma lâmpada de 300 W (Osram), cujo espectro de emissão se encontra na Figura IV.2 do apêndice IV. Para determinar a possível contribuição da radiação visível para a degradação do corante, realizaram-se ensaios de fotólise, sob

as mesmas condições experimentais e na ausência de fotocatalisador. Todos os ensaios foram realizados em duplicado.

5.2.1.2 Monitorização

Os ensaios de fotólise e fotocátalise foram monitorizados em intervalos de 30 minutos, durante 1 ou 2 horas, através da recolha de amostras de 3 mL. As amostras recolhidas durante os ensaios de fotocátalise foram centrifugadas a 5000 rpm, durante 5 minutos, e o sobrenadante recolhido para posterior análise. Todas as amostras foram analisadas por espectrofotometria de absorção no UV-vis e o seu pH medido.

Para monitorizar as concentrações do corante e metabolitos de degradação, por RP-HPLC e IE-HPLC, realizaram-se ensaios de 6 horas, com o óxido $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, para as concentrações iniciais de AO7 de 10 e 25 mg L^{-1} , com recolha de amostras de 3 mL em intervalos de 1 hora. Para as amostras obtidas após 2 e 6 horas, determinou-se o carbono orgânico total e a toxicidade aguda com o crustáceo de água doce *D. magna*.

(i) Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta-Visível

A variação do espectro de absorvância das amostras recolhidas foi monitorizada através da técnica de espectrofotometria de absorção no UV-vis, recorrendo ao mesmo equipamento e procedimento descrito na secção 4.1.1.2.

(ii) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Para alguns ensaios de fotocátalise efetuados com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, realizou-se a deteção e quantificação do AO7 e de quatro produtos de degradação: AS, 1A2N, BQ e hidroquinona (HQ, Fluka Analytical, $\geq 99,0\%$). A análise cromatográfica foi realizada no mesmo sistema cromatográfico, e fase estacionária, descritos na secção 4.1.1.2. A fase móvel consistiu numa mistura de uma solução tampão de fosfato 33 mM ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) com pH = 7 (componente A) e acetonitrilo (componente B). A eluição foi realizada a $0,7 \text{ mL min}^{-1}$, com uma percentagem relativa de B (% v/v) de 20% durante os primeiros 9 minutos, seguido de um gradiente linear até 40% ($t = 11$ minutos), tendo sido mantida esta proporção até ao final do tempo de eluição ($t = 23$ minutos). A temperatura da coluna foi mantida a 35°C e o volume de injeção foi de 20 μL . A fase móvel e as amostras foram filtradas de acordo com o procedimento descrito na secção 4.1.1.2. Os comprimentos de onda de deteção do AO7 e dos produtos de degradação foram determinados pelos espectros de absorvância obtidos para soluções padrão de cada composto, encontrando-se os respetivos valores na Tabela 5.1. A quantificação destes compostos foi realizada de acordo com as retas de calibração apresentadas nas Figuras V.7 a V.11, do apêndice V.

Tabela 5.1 – Tempos de retenção e comprimentos de onda de detecção do corante AO7 e metabólitos de degradação detectados por RP-HPLC

Composto	Tempo de retenção (min)	λ_{max} (nm)
AS	2,9	249
HQ	4,5	288
BQ	7,5	254
1A2N	18,4	252
AO7	21,1	484

A detecção e quantificação de alguns ácidos carboxílicos de cadeia curta foi realizada por IE-HPLC, cujo método se encontra descrito na secção 4.2.1.2. A detecção de todos os ácidos foi realizada a um comprimento de onda de 210 nm e a sua quantificação efetuada de acordo com as retas de calibração apresentadas nas Figuras V.5 e V.6, do apêndice V.

(iii) Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (COT), de algumas soluções, foi determinado pelo método de combustão a elevada temperatura, de acordo com o procedimento descrito na Secção 5310 B do *Standard Methods* (Eaton et al. 2005). Para estas medições utilizou-se um equipamento da Shimadzu TOC-VCPH. As amostras analisadas foram previamente filtradas através de filtros de Nylon, com um tamanho de poro de 0,45 μm .

(iv) Testes de toxicidade aguda com *D. magna*

A toxicidade de algumas soluções foi determinada através de testes de toxicidade aguda com o organismo *D. magna*, recorrendo a kits comerciais *Daphtoxkit FTM Magna*, e seguindo a *Guideline* 202 da OCDE (OCDE, 2004), e cujo procedimento se encontra descrito na secção 4.2.1.2. Para estas amostras o set de diluições preparado foi de 5,625, 11,25, 22,5, 45, e 90%, e o *batch* de *D. magna* utilizado foi o DM090419, cujo valor de EC_{50} às 24 horas para a substância de referência, dicromato de potássio, se encontra dentro do intervalo, 0,6 - 2,1 mg L^{-1} , estipulado pela norma ISO 6341 (OCDE, 2004).

5.2.2 Resultados e Discussão

(i) Atividade fotocatalítica da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

A atividade fotocatalítica das suspensões de 0,2 g L^{-1} dos óxidos da série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2$ e $0,3$) foi avaliada na degradação de 100 mL de uma solução aquosa de AO7 (10 mg L^{-1}). Os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.13. Para analisar a degradação do corante ao longo do tempo de ensaio, monitorizou-se o valor da absorvância da banda no comprimento de

onda de 484 nm, associado ao sistema de ligações duplas conjugadas que inclui a ligação azo (Stylidi et al. 2004). No caso dos ensaios de fotólise, não se verificou uma variação significativa do valor da Abs_{484nm} , ao longo do tempo de ensaio, atingindo-se uma percentagem de redução da banda de 1,0%, após 1 hora.

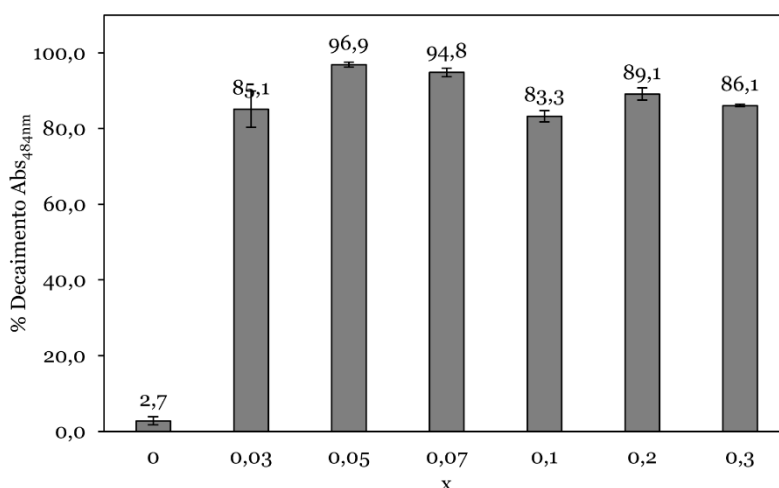


Figura 5.13 – Percentagem do decaimento da Abs_{484nm} obtida na aplicação de suspensões de óxidos da série $Sr_{1-x}Bi_xTiO_3$ ($0,2\text{ g L}^{-1}$), em ensaios de degradação fotocatalítica do AO7 ($C_i = 10\text{ mg L}^{-1}$), após 1 hora

Os resultados, apresentados na Figura 5.13, demonstram a baixa atividade fotocatalítica exibida pela perovskite “mãe”, $SrTiO_3$, com uma remoção de cor de 2,7 %, após 1 hora. Este comportamento encontra-se de acordo com a elevada E_g calculada, de 3,43 eV, mais indicada para aplicações fotocatalíticas sob radiação UV. No entanto, apesar de apresentarem valores de E_g semelhantes ao $SrTiO_3$, 3,65-3,66 eV (Tabela 3.24), os óxidos parcialmente substituídos apresentaram um aumento significativo na atividade fotocatalítica, quando comparados com a “mãe”, atingindo percentagens de decaimento da Abs_{484nm} superiores a 83%, após 1 hora. Esta melhoria foi particularmente evidente com os óxidos $Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO_3$ e $Sr_{0,93}Bi_{0,07}TiO_3$, com as respetivas percentagens de decaimento da Abs_{484nm} de 96,9% e 94,8%. O comportamento observado pode estar relacionado com a ocorrência da fase secundária $Bi_4Ti_3O_{12}$, identificada em todas as perovskites parcialmente substituídas com bismuto (Figura 3.22), juntamente com a fase cúbica referente à perovskite “mãe”. Para determinar a atividade do óxido $Bi_4Ti_3O_{12}$, testou-se a amostra BTO sob as mesmas condições. Após uma hora, observou-se um decaimento da Abs_{484nm} de 14,8%. Estes resultados indicam que a elevada atividade fotocatalítica, observada com os óxidos parcialmente substituídos, pode estar relacionada com a ocorrência de um efeito sinérgico entre as duas fases. Outra possibilidade, abordada no subcapítulo 4.1, incide na formação de uma heteroestrutura, onde se verifica uma distribuição das bandas de condução e valência, de forma a adiar a recombinação dos pares e^-/h^+ , melhorando a eficácia do processo fotocatalítico (Wang et al. 2015, Zhao et al. 2015, Che et al. 2016). Contudo, durante a caracterização efetuada a estes óxidos, não foi possível confirmar a formação desta estrutura, apenas a presença das duas fases. Seriam necessários estudos relacionados com a distribuição das bandas de valência e de condução, e consequente formação da heteroestrutura, para

concluir a sua presença nas amostras. O tamanho do grão das amostras, dos óxidos parcialmente substituídos, Figura 3.23, pode também contribuir para a elevada atividade fotocatalítica observada, considerando que, a uma redução no tamanho do grão corresponde um aumento da área superficial.

(ii) Estudo da influência de alguns parâmetros experimentais na atividade fotocatalítica do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$

Tendo em consideração os resultados apresentados na Figura 5.13, o óxido $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foi o escolhido para testar a influência na degradação fotocatalítica do corante de alguns parâmetros experimentais, nomeadamente, concentração das suspensões de catalisador, concentração inicial de AO7 e pH.

A Figura 5.14 mostra a influência da concentração das suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ na degradação fotocatalítica de soluções aquosas de 25 mg L^{-1} de AO7, sem acerto de pH. Nesta, podemos verificar que, um aumento inicial na dose de catalisador, de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ para $0,2 \text{ g L}^{-1}$, resultou numa melhoria na taxa de descoloração do corante ao longo das 2 h, correspondendo respetivamente a um aumento da percentagem de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ de 83,7% a 95,8%, no final das 2 horas de ensaio. Estes resultados indicam que, um aumento inicial da massa de catalisador em suspensão contribui para uma melhoria na atividade fotocatalítica, que pode estar associada ao aumento da área superficial do catalisador disponível para ser ativado pela radiação visível e participar na reação. Relativamente aos ensaios realizados com $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador, observou-se uma variação da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ relativa muito semelhante à obtida a $0,2 \text{ g L}^{-1}$. Este comportamento pode resultar de um aumento na turbidez da suspensão da perovskite, dificultando a penetração da radiação visível e a ativação do catalisador.

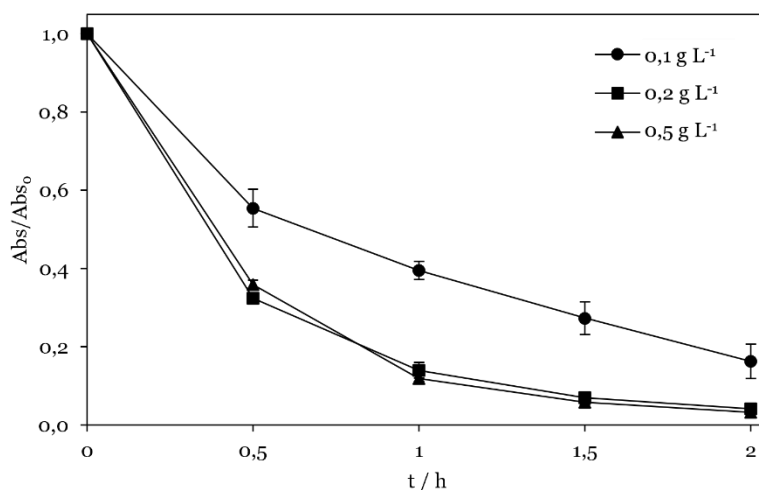


Figura 5.14 –Variação da absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, durante os ensaios de degradação fotocatalítica do AO7 (25 mg L^{-1}) realizados com diferentes concentrações de suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$

Na Figura 5.15, encontram-se os resultados do estudo da influência da concentração inicial de corante na sua degradação fotocatalítica com a perovskite $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$.

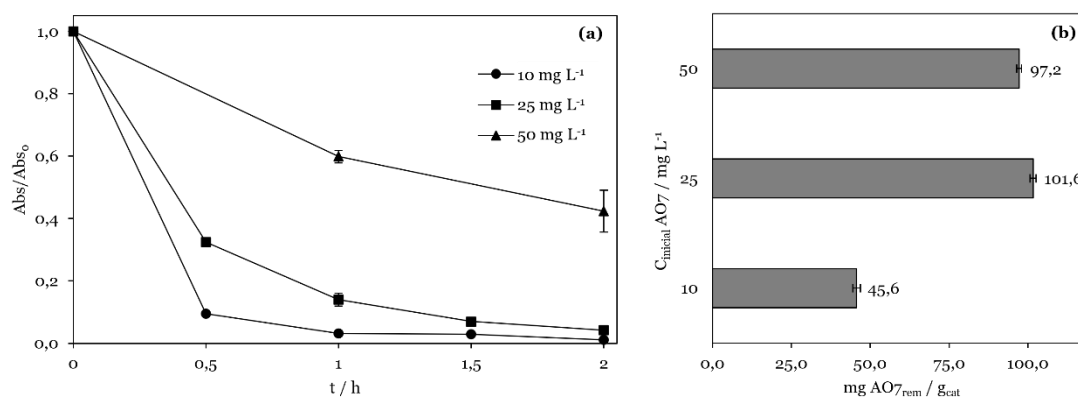


Figura 5.15 – (a) Variação da absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, e (b) valor da massa de AO7 removida, por grama de catalisador (após 1 hora), para os ensaios de degradação de diferentes concentrações iniciais de AO7, com o $Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO_3$ (0,2 g L⁻¹)

Tal como podemos verificar na Figura 5.15 (a), o decaimento da Abs_{484nm} relativa, ao longo do tempo, diminuiu com o aumento da concentração inicial de AO7. Esta variação corresponde a um decréscimo da percentagem de decaimento de 98,9% a 57,5%, para as respetivas concentrações iniciais de 10 mg L⁻¹ a 50 mg L⁻¹, após 2 horas. Relativamente à massa de AO7 removido por g_{cat} , Figura 5.15 (b), é possível observar que este valor aumenta com o aumento da concentração de AO7, de 10 mg L⁻¹ para 25 mg L⁻¹ (de 45 mg para, aproximadamente 100 mg de AO7 removido por g_{cat}), não havendo variação significativa para a concentração de corante mais elevada. Estes resultados podem ser explicados pela ocorrência de uma maior concentração de moléculas de AO7, adsorvidas na superfície disponível do catalisador, para o ensaio com 50 mg L⁻¹, atrasando o mecanismo de degradação e originando resultados semelhantes aos obtidos para a concentração de 25 mg L⁻¹ (Muthirulan et al. 2014b).

Na Figura 5.16 encontram-se os resultados do estudo da variação do pH inicial das soluções, na degradação fotocatalítica do corante AO7. A variação deste parâmetro pode afetar a superfície do catalisador e a carga das moléculas do corante, influenciando a interação entre estes e a consequente adsorção do AO7 (Muthirulan et al. 2014b). Através dos resultados observados, o pH natural (~6) da suspensão foi identificado como sendo o ideal para esta aplicação, o que pode estar associado a uma taxa de adsorção ideal para a reação fotocatalítica.

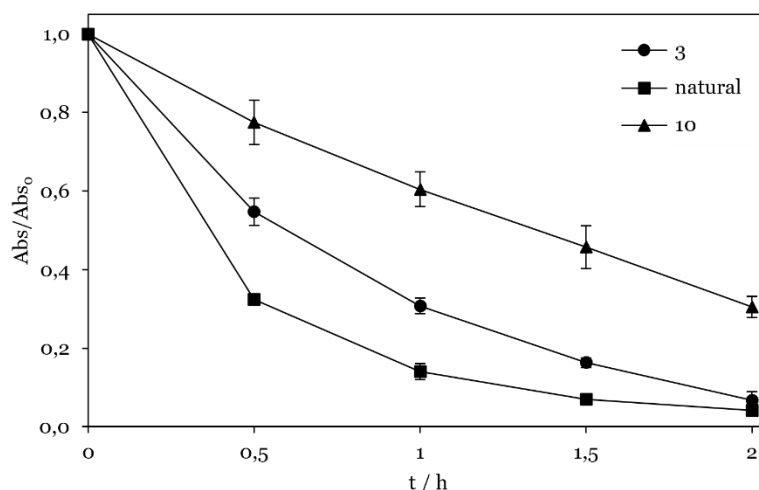


Figura 5.16 - Variação da absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, durante os ensaios de degradação fotocatalítica do AO7 (25 mg L^{-1}), com $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), realizados a diferentes pH iniciais

(iii) Estudo da influência da reutilização do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ na sua atividade fotocatalítica

Para avaliar a influência deste parâmetro, a perovescite $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foi recuperada após cada experiência fotocatalítica, lavada com água destilada e deixada secar ao ar, antes de ser reutilizada num seguinte ensaio de degradação, de 100 mL de uma solução aquosa de 10 mg L^{-1} de AO7, sem controlo do pH. Realizaram-se 4 ciclos de utilização da perovescite, em duplicado. A percentagem média de recuperação do fotocatalisador, entre ensaios, foi de 79,2%. Este valor pode ser melhorado através do uso de filtros ou membranas para facilitar a separação. No entanto, essa implementação irá aumentar o custo do processo. Os resultados obtidos após cada ciclo, Figura 5.17, demonstram que a reutilização dos pós não causa uma diminuição significativa na atividade fotocatalítica do óxido.

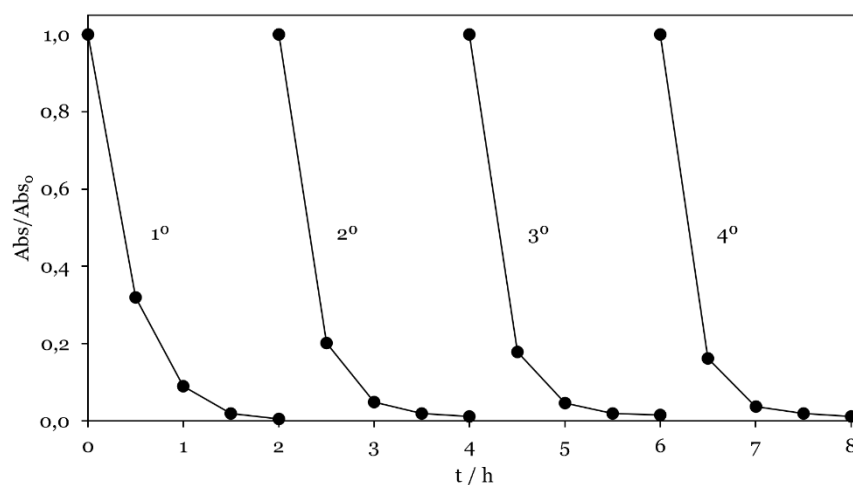


Figura 5.17 – Variação da absorvância relativa, para o comprimento de onda de 484 nm, durante os ensaios de reutilização do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) como fotocatalisador na degradação do AO7 (10 mg L^{-1}), sob luz visível

Para verificar a estabilidade estrutural, morfológica e ótica da amostra de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ utilizada, realizaram-se as respectivas análises de DRX, MEV e ERD, após finalizados os 4 ciclos de utilização, não se tendo observado nenhuma alteração na estrutura, nos parâmetros de malha, na morfologia e na E_g (Figuras 5.18 a 5.20).

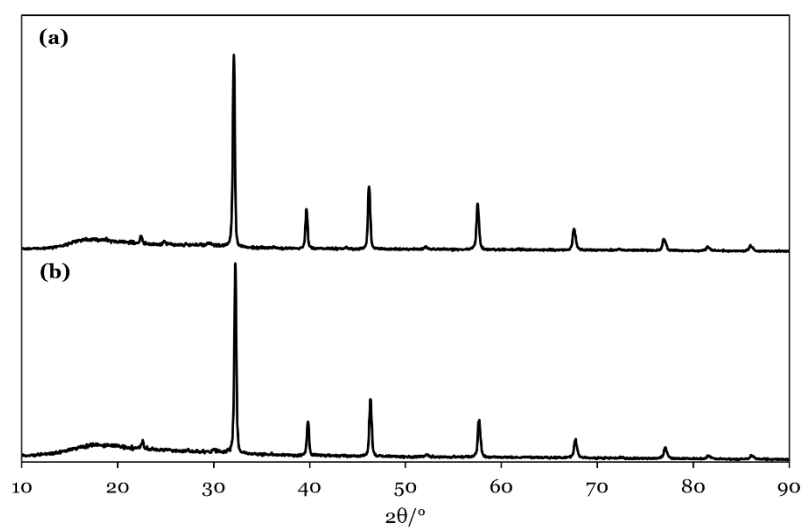


Figura 5.18 – Difratoograma de raios X de amostras de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ (a) antes e (b) depois de aplicadas como fotocatalisadores

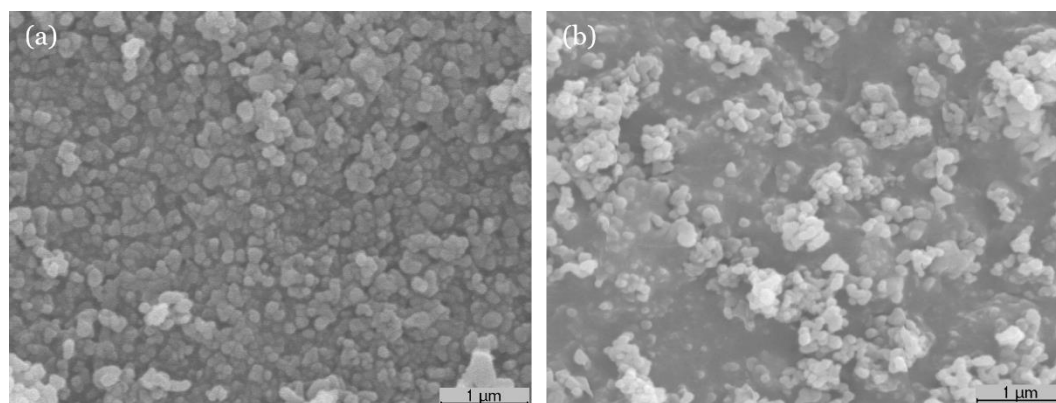


Figura 5.19 – Micrografias dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ (a) antes e (b) depois de aplicados como fotocatalisadores, com ampliações de 20000x

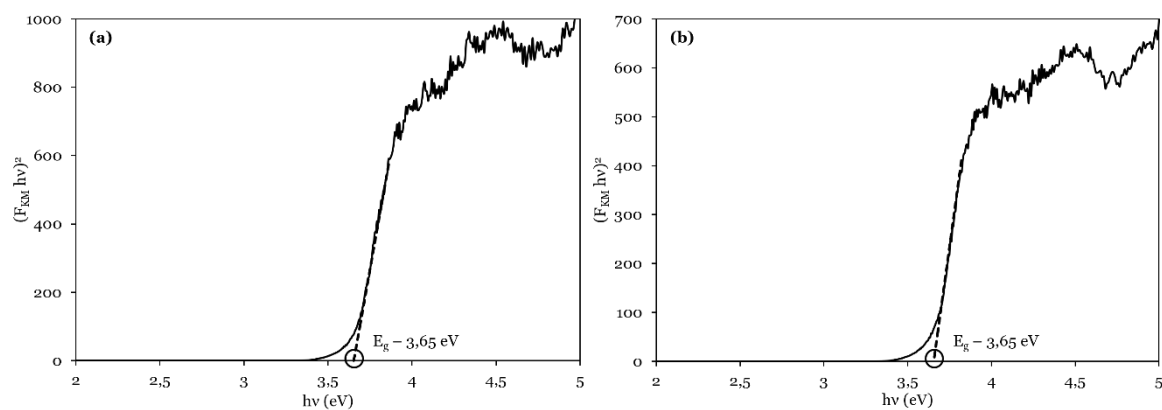


Figura 5.20 – Determinação da E_g das amostras de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ (a) antes e (b) depois de aplicadas como fotocatalisadores

Estes resultados demonstram que o $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ pode ser reutilizado sem perda significativa de atividade fotocatalítica, nem de estabilidade estrutural, morfológica ou ótica.

(iv) Análise da monitorização dos produtos de degradação e proposta de mecanismo

Ensaio fotocatalíticos, realizados com $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, foram monitorizados por RP-HPLC e IE-HPLC, para determinar o decaimento da concentração de AO7 e detetar a formação, e consequente variação da concentração, de alguns produtos de degradação, tais como AS, 1A2N, BQ, HQ e alguns ácidos carboxílicos de cadeia curta. Esta monitorização foi realizada em intervalos de 1 hora, com exceção das primeiras 2 horas para alguns produtos de degradação, ao longo de ensaios de 6 h, para suspensões de fotocatalisador de $0,2 \text{ g L}^{-1}$, pH natural e duas concentrações iniciais de AO7, 10 e 25 mg L^{-1} . Os resultados desta monitorização encontram-se na Figura 5.21.

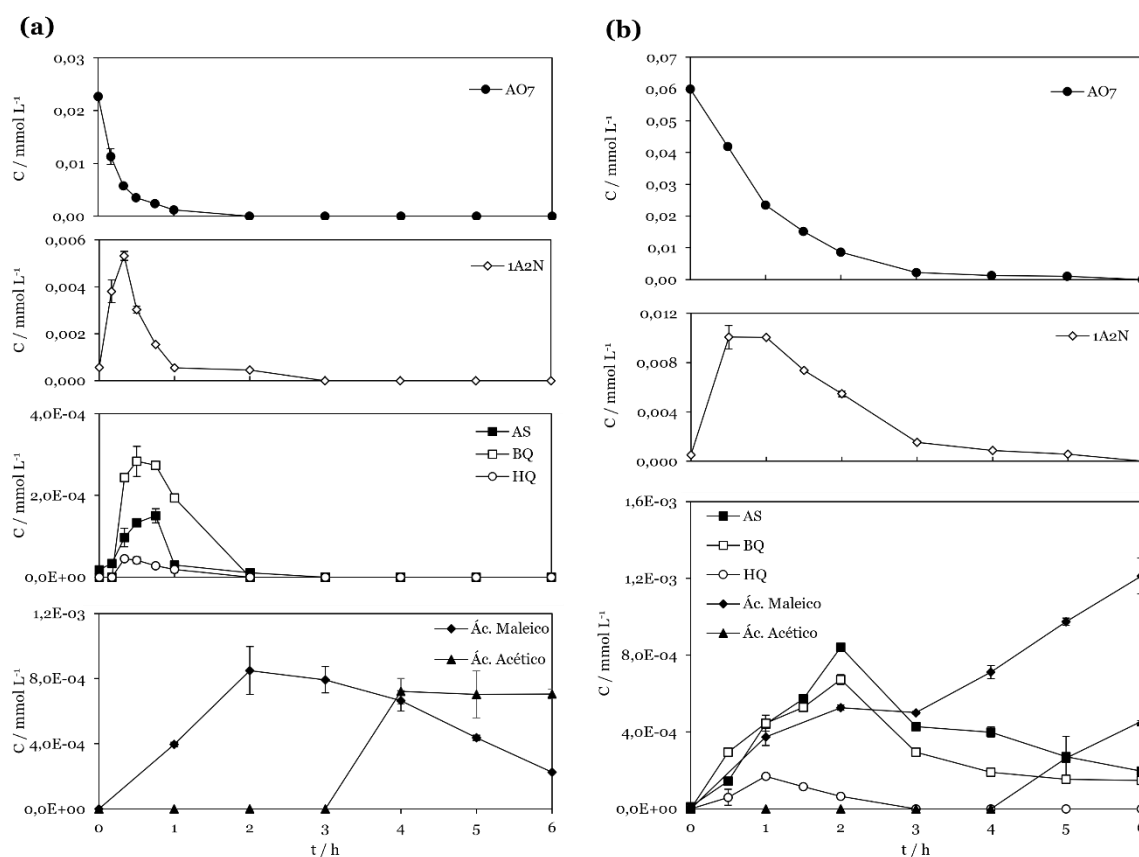


Figura 5.21 – Variação da concentração do AO7 e produtos de degradação, ao longo dos ensaios de fotocatalise de soluções aquosas de (a) 10 mg L⁻¹ e (b) 25 mg L⁻¹ de AO7, com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹), sob luz visível

O decaimento da concentração de AO7 ocorre, de uma forma mais acentuada, no decorrer da primeira e das primeiras três horas, para as respectivas experiências a 10 e 25 mg L⁻¹ de AO7. Durante esses períodos de tempo, para os dois tipos de ensaio, detetou-se a formação dos metabolitos AS e 1A2N. A concentração dos dois metabolitos aumentou até atingir um valor máximo, seguido de uma diminuição acentuada até ao final das 6 horas de ensaio. Para o ensaio realizado com uma concentração inicial de AO7 de 10 mg L⁻¹, observou-se a degradação completa destes dois metabolitos após 3 horas, coincidindo com a formação e deteção de alguns ácidos carboxílicos de cadeia curta, ácido maleico e ácido acético. O ácido fórmico foi também detetado, mas a uma concentração abaixo do limite de quantificação do método. Um comportamento semelhante foi observado para os ensaios realizados com a concentração inicial de AO7 de 25 mg L⁻¹, com uma variação da concentração, formação e degradação mais lenta para todos os metabolitos detetados. A BQ e a HQ também foram detetadas, durante os dois ensaios, apresentando variações de concentração muito semelhantes ao AS. Estes resultados indicam que assim que a concentração do corante é suficientemente baixa, os metabolitos começam a ser degradados por fotocatalise, sendo possível, em alguns casos, atingir a sua degradação completa.

Analisando a ordem de detecção dos diferentes metabolitos monitorizados, e a variação da sua concentração ao longo do tempo, foi proposto um mecanismo de degradação, simplificado, para o AO7 (Figura 5.22).

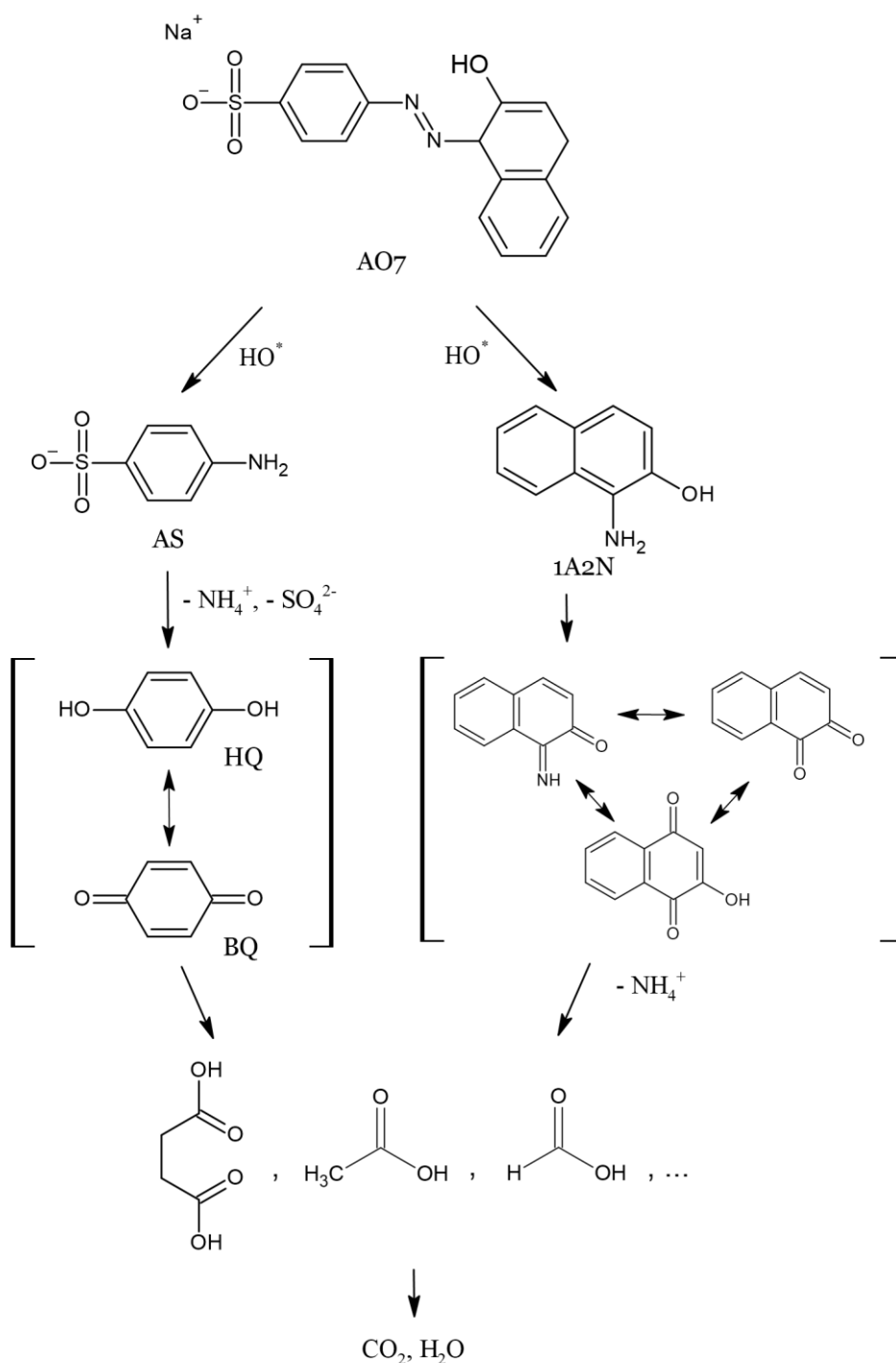


Figura 5.22 – Mecanismo de degradação do AO7

Neste mecanismo, assumiu-se a quebra da ligação azo como o, mais provável, primeiro passo (Konstantinou & Albanis 2004), sendo este corroborado pela detecção da formação dos dois produtos de degradação AS e 1A2N, assim que o ensaio de degradação se iniciou e a concentração do AO7

começou a diminuir. O AS pode sofrer oxidação e formar outros compostos benzénicos, tais como os produtos de degradação detetados, HQ e BQ, que, tal como mencionado anteriormente, apresentam uma variação da concentração, ao longo do tempo, idêntica à do AS. Algo semelhante pode ocorrer com o 1A2N, levando, inicialmente à formação de outros compostos naftalénicos. A formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta apenas se observa após a abertura dos anéis benzénicos e naftalénicos, e a sua consequente oxidação, e só se observa quando a concentração dos metabolitos de maior massa molecular começa a decrescer. Idealmente, a degradação fotocatalítica do AO7, resulta numa mineralização completa das moléculas orgânicas em CO₂, H₂O, e outras substâncias inorgânicas.

Os valores de COT foram obtidos para amostras recolhidas após 2 e 6 horas de ensaio, para ambas as concentrações de AO7 testadas. Na Tabela 5.2, encontram-se as percentagens de remoção do COT obtidas.

Tabela 5.2 – Percentagens de remoção do COT obtidas após a degradação fotocatalítica do AO7 com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹), sob luz visível

Concentração inicial de AO7 (mg L ⁻¹)	Remoção COT (%)	
	2 h	6 h
10	11,6	42,3
25	14,4	19,4

Para os ensaios realizados com 10 mg L⁻¹ de AO7, obteve-se uma percentagem de remoção de COT de 42,3%, após 6 horas. Os resultados obtidos indicam que uma mineralização completa pode ser atingida se se aplicar estas condições experimentais por um período de tempo mais longo.

(v) Estudo cinético

A variação da concentração do AO7 foi monitorizada por RP-HPLC, Figura 5.21. Os resultados obtidos indicam que a degradação do corante pode ser descrita por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. As constantes cinéticas aparentes foram determinadas através da equação 4.3, encontrando-se a sua representação gráfica na Figura 5.23.

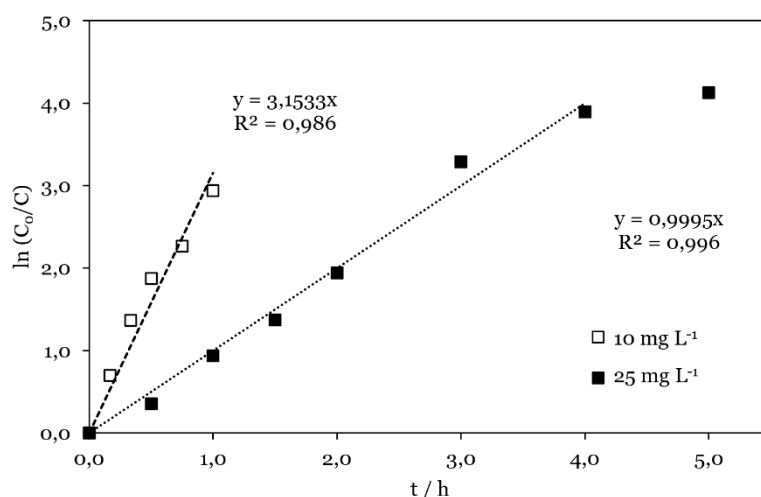


Figura 5.23 – Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica do AO7, com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), sob luz visível

As constantes cinéticas aparentes obtidas foram de $3,2 \text{ h}^{-1}$ e $1,0 \text{ h}^{-1}$ para os respetivos ensaios realizados com uma concentração inicial de AO7 de 10 e 25 mg L^{-1} . Esta diminuição, observada com o aumento da concentração inicial de AO7, não se encontra associada apenas ao aumento da quantidade de moléculas de corante, em função da mesma área superficial de catalisador disponível, mas também com a formação de maiores concentrações dos produtos de degradação para os ensaios realizados a 25 mg L^{-1} . Os produtos de degradação vão também adsorver na superfície do mesmo catalisador, e sofrer a consequente degradação, competindo com a degradação de novas moléculas de AO7.

Para os ensaios realizados a uma concentração inicial de 25 mg L^{-1} , é possível verificar que a constante aparente foi calculada para as primeiras 4 horas, seguida de uma diminuição no declive para o resto dos ensaios fotocatalíticos. Este comportamento encontra-se em concordância com a deteção, e consequente degradação, de vários produtos de degradação durante o ensaio fotocatalítico, e a sua contra difusão, de tal forma que para alguns se verificou uma degradação completa até ao final do tempo de ensaio.

(vi) Toxicidade

As concentrações das duas soluções iniciais de AO7, 10 e 25 mg L^{-1} , são inferiores ao seu valor de $\text{EC}_{50, 48\text{h}}$ (*D. magna*) de $57,26 \text{ mg L}^{-1}$. Esta característica indica que as duas soluções iniciais usadas não são tóxicas, para o organismo em questão. No entanto, tendo em consideração que alguns dos produtos de degradação podem apresentar uma toxicidade aguda superior à molécula inicial, decidiu-se monitorizar a toxicidade das soluções obtidas após 2 horas e 6 horas, para os ensaios realizados com as duas concentrações de AO7 testadas. Todos os testes foram validados pela observação de uma mortalidade inferior a 10% no controlo. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 -Resultados dos testes de toxicidade aguda realizados com *D. magna*

Amostra		EC _{50, 48h} (%)
Cinical AO7 – 10 mg L ⁻¹	2 h	Não tóxico
	6 h	Não tóxico
Cinical AO7 – 25 mg L ⁻¹	2 h	61,21
	6 h	Não tóxico

Relativamente ao ensaio realizado com a solução de 10 mg L⁻¹ de AO7, as duas amostras, obtidas após 2 horas e 6 horas, apresentaram-se não tóxicas para a *D. magna*. Estes resultados encontram-se concordantes com o facto de apenas se detetarem ácidos carboxílicos de cadeia curta nas duas amostras, o ácido maleico às 2 horas e o ácido maleico, acético e fórmico às 6 horas. Estes compostos apresentam baixa toxicidade aguda para este organismo, apresentando valores de EC_{50, 48h} ≥ 48,81 mg L⁻¹. No entanto, para o ensaio realizado com a solução de 25 mg L⁻¹ de AO7, a solução após 2 h apresentou alguma toxicidade, com um EC₅₀ de 61,21%. Esta toxicidade pode ser explicada pela deteção do produto de degradação 1A2N, numa concentração de 0,87 mg L⁻¹, mais de duas vezes acima do seu EC_{50, 48h} (*D. magna*) de 0,37 mg L⁻¹. A elevada toxicidade deste produto de degradação do AO7 encontra-se descrita na literatura (Gottlieb et al. 2003, Rawat et al. 2018). Como se pode verificar na Figura 5.21 (b), este metabolito sofre uma degradação quase completa até ao final do ensaio fotocatalítico, resultando numa amostra final (após 6 horas) não tóxica para o organismo testado.

Estes resultados indicam que a aplicação do óxido Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ como fotocatalisador na degradação do corante AO7, sob luz visível, demonstra ser eficiente na eliminação de alguns dos produtos de degradação tóxicos, e capaz de produzir soluções finais não tóxicas para a *D. magna*.

5.2.3 Conclusões

O trabalho desenvolvido teve como objetivo testar a atividade fotocatalítica de suspensões dos óxidos do tipo perovskite, pertencentes à série Sr_{1-x}Bi_xTiO₃, com x = 0, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,2 e 0,3. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Apesar das elevadas E_g (3,65-3,66 eV), todos os óxidos parcialmente substituídos apresentaram uma atividade fotocatalítica significativamente superior à perovskite “mãe”, SrTiO₃.
- Esta melhoria na atividade fotocatalítica pode estar associada à presença da fase secundária Bi₄Ti₃O₁₂, em todas as amostras parcialmente substituídas, e à ocorrência de um possível efeito sinérgico entre as duas fases presentes. A formação de uma heteroestrutura entre as fases foi também apresentada como uma possível explicação, mas um estudo mais aprofundado teria de ser realizado para se provar a sua presença.

- Os melhores resultados foram obtidos com a perovesquite $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), onde se verificou a degradação completa do AO7 após 2 horas e 3 horas, nos respectivos ensaios realizados com concentração inicial de 10 e 25 mg L^{-1} , a pH natural e sob luz visível.
- A perovesquite $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foi testada por quatro ciclos consecutivos sem perda de atividade fotocatalítica, nem de estabilidade estrutural, morfológica ou ótica.
- A toxicidade aguda das soluções foi avaliada através de ensaios com *D. magna*, onde se verificou que estas se mostraram não tóxicas após 2 horas e 6 horas para os respectivos ensaios realizados com uma concentração inicial de AO7 de 10 e 25 mg L^{-1} .

5.3 Aplicação do óxido $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ na degradação fotocatalítica de dois poluentes orgânicos sob luz visível

Suspensões do óxido, do tipo perovskite, $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foram testadas quanto à sua atividade fotocatalítica, na degradação do antibiótico oxitetraciclina e do inseticida imidaclopride, sob luz visível. Para avaliar a atividade fotocatalítica do óxido, estudou-se a degradação de soluções aquosas de cada poluente e de misturas dos dois, em água destilada e numa matriz real.

5.3.1 Materiais e Métodos

5.3.1.1 Recolha e caracterização da matriz real

Uma amostra de água (~6 litros) foi recolhida na margem do rio Zêzere ($40^{\circ}15'37.4''\text{N}$ $7^{\circ}27'11.6''\text{W}$), Figura 5.24, às 16h20 do dia 28 de fevereiro de 2021, e armazenada num recipiente de plástico a uma temperatura de 4 °C. Esta amostra foi utilizada como matriz real em ensaios de fotocatalise com a perovskite $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, sob luz visível, usando como poluentes modelo o antibiótico oxitetraciclina ($\geq 99\%$, Sigma), o inseticida imidaclopride (*analytical standard*, Sigma-Aldrich) e misturas dos dois poluentes. O local de recolha da amostra foi escolhido devido à sua proximidade com zonas de cultura agrícola e de produção de gado bovino e ovino, onde a aplicação de poluentes análogos aos escolhidos é provável.



Figura 5.24 – Local de recolha da amostra de água para se aplicar como matriz real nos ensaios de fotocatalise de poluentes orgânicos

A amostra de água recolhida foi caracterizada, relativamente a diversos parâmetros físicos e químicos, de acordo com os métodos identificados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Caracterização física e química da amostra de água do rio

Parâmetro	Método	Resultado
pH	Potenciometria	7,02
Condutividade / $\mu\text{S cm}^{-1}$	Condutimetria	61,2
Carbono Total / mg L^{-1}	5310 B ^{1, 3}	5,158
Carbono Orgânico Total / mg L^{-1}		2,138
Carbono Inorgânico / mg L^{-1}		3,02
Azoto Total / mg L^{-1}	Combustão catalítica e detecção por quimioluminescência ³	0,853
Turbidez / NTU	2130 B ^{1, 3}	3,20
Sólidos Totais / mg L^{-1}	2540 B ^{1, 3}	66
Sólidos Suspensos / mg L^{-1}	2540 D ^{1, 3}	19
Sólidos Dissolvidos / mg L^{-1}	2540 C ^{1, 3}	43,5
Na^+ / mg L^{-1}	Cromatografia iônica ^{2, 3}	4,67
Ca^{2+} / mg L^{-1}		2,80
Cl^- / mg L^{-1}		3,70
NO_3^- / mg L^{-1}		2,90
SO_4^{2-} / mg L^{-1}		2,58

¹Standard Methods (Eaton et al. 2005)²Determinação através das retas de calibração apresentadas nas Figuras V.12 a V.16, no apêndice V³Descrição no Apêndice VIII

5.3.1.2. Condições experimentais

A atividade fotocatalítica do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foi testada na degradação de 100 mL de cada uma das seguintes soluções aquosas:

- 25 mg L^{-1} de OTC, durante 2 horas;
- 5 mg L^{-1} de IMD, durante 3 horas;
- mistura de 25 mg L^{-1} de OTC e 5 mg L^{-1} de IMD, durante 4 horas.

Cada solução foi preparada em água destilada e na matriz real (recolhida e caracterizada de acordo com o descrito na secção 5.3.1.1) e submetida a ensaios de degradação fotocatalítica com a perovskite, sob luz visível (lâmpada de 300 W da Osram, espectro de emissão na Figura IV.2 do apêndice IV), segundo a montagem experimental esquematizada na Figura 5.12. Todos os ensaios de fotocatalise foram precedidos de 1 hora de agitação no escuro – 15 minutos num banho de US e 45 minutos na montagem experimental referida, com o objetivo de se atingir o equilíbrio adsorção/desorção entre a superfície do catalisador e as moléculas dos poluentes. Para determinar a possível contribuição da radiação visível para a degradação da OTC e do IMD, realizaram-se ensaios de fotólise, na ausência do fotocatalisador, em água destilada e na matriz real, com cada um dos poluentes modelo e com mistura dos dois. Todos os ensaios foram realizados, no mínimo, em duplicado.

5.3.1.3. Monitorização

Os ensaios de fotólise e fotocatalise foram monitorizados, durante o respetivo tempo de ensaio, através da recolha de amostras de 3 mL. Estas amostras foram centrifugadas a 5000 rpm, durante 5 minutos, e o sobrenadante recolhido para posterior análise. Todas as amostras foram analisadas por RP-HPLC, com o objetivo de monitorizar as concentrações dos poluentes orgânicos ao longo do tempo.

Para algumas condições, determinou-se carbono orgânico total, carência química de oxigénio e toxicidade aguda com *D. magna*, das soluções iniciais e finais.

(i) Cromatografia líquida de alta eficiência

A deteção e quantificação da OTC e do IMD foi realizada por RP-HPLC. A análise cromatográfica foi efetuada no sistema, e fase estacionária, descritos na secção 4.1.1.2. A fase móvel consistiu numa mistura de uma solução aquosa de ácido oxálico 10 mM (componente A) e acetonitrilo (componente B). A eluição realizou-se de forma isocrática a um caudal de 0,7 mL min⁻¹, com uma percentagem relativa de B de 20% (v/v). A temperatura da coluna foi mantida a 35 °C e o volume de injeção foi de 20 µL. A fase móvel e as amostras foram filtradas de acordo com o procedimento descrito na secção 4.1.1.2. Os comprimentos de onda de deteção dos dois compostos foram determinados pelos espectros de absorvância no UV-vis, sendo 360 nm para a OTC e 270 nm para o IMD. A quantificação dos dois poluentes foi realizada de acordo com as retas de calibração apresentadas nas Figuras V.17 e V.18, do apêndice V.

(ii) Carbono Orgânico Total

A determinação do COT foi realizada através do método e sistema descritos na secção 5.2.1.2. As amostras foram previamente filtradas através de filtros de Nylon, com um tamanho de poro de 0,45 µm.

(iii) Carência Química de Oxigénio

A carência química de oxigénio (CQO) foi determinada pelo método volumétrico, de acordo com o procedimento descrito na Secção 5220 C do *Standard Methods* (Eaton et al. 2005).

(iv) Toxicidade

A toxicidade de algumas soluções foi determinada através de testes de toxicidade aguda com *D. magna*, recorrendo a kits comerciais *Daphtoxkit FTM Magna*, e seguindo a *Guideline 202* da OCDE (OCDE, 2004), cujo procedimento se encontra descrito na secção 4.2.1.2. Para estas amostras o set de diluições preparado foi de 5,625, 11,25, 22,5, 45, e 90%, e o *batch* de *D. magna* utilizado foi o DM181120, cujo valor de EC₅₀ às 24 horas para o dicromato de potássio se encontra dentro do intervalo estipulado pela norma ISO 6341 (OCDE, 2004).

5.3.2 Resultados e Discussão

(i) Oxitetraciclina

A atividade fotocatalítica das suspensões do óxido $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) foi avaliada na degradação de 100 mL de uma solução aquosa de OTC (25 mg L^{-1}), em duas matrizes diferentes – água destilada e na amostra de água recolhida no rio, designada por matriz real. Estes ensaios foram repetidos na ausência de catalisador, para avaliar a influência da fotólise. A monitorização da concentração da OTC, ao longo do tempo de ensaio, foi realizada por RP-HPLC, a um comprimento de onda de 360 nm, determinado através da análise do espectro de absorvância no UV-vis obtido para uma solução padrão do composto (Figura IX.1, apêndice IX). Neste espectro, identificam-se duas bandas com o máximo de absorvância a comprimentos de onda de 276 nm e 360 nm, associadas às transições $\pi-\pi^*$ nos anéis aromáticos (Zhang et al. 2022), sendo a última a escolhida para a monitorização deste composto.

Os resultados obtidos, durante os ensaios de fotocatalise realizados com as duas matrizes, encontram-se representados como valores de concentração relativa de OTC em função do tempo, na Figura 5.25, juntamente com os resultados dos processos de fotólise.

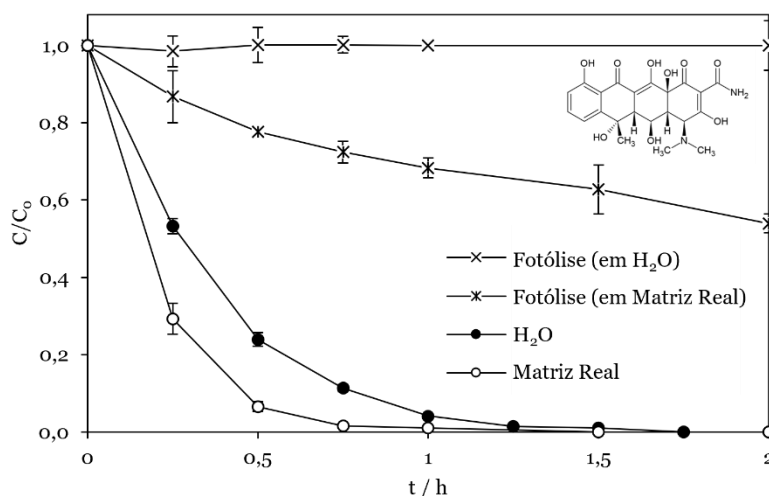


Figura 5.25 – Variação da concentração da OTC ao longo dos ensaios de fotólise e fotocatalise, em água e na Matriz Real, com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), sob luz visível: $[\text{OTC}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$

Relativamente aos ensaios de fotólise em água, não se observa variação significativa do valor da concentração da OTC ao longo do tempo de ensaio. Estes resultados indicam que a radiação visível não contribui para a degradação da OTC, pelo processo de fotólise, e encontram-se concordantes com o reportado na literatura (Zhang et al. 2022). A adição de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ da perovskite $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, em água destilada, resultou numa diminuição acentuada da concentração da OTC ao longo do tempo

de ensaio, com uma percentagem de degradação da molécula de 95,9%, após 1 hora, e atingindo-se a sua degradação completa após 2 horas.

Para os ensaios de fotólise e fotocatalise da OTC realizados com a matriz real, observou-se uma melhoria significativa na degradação do antibiótico. No caso da fotocatalise, esta melhoria é particularmente evidente nos primeiros 30 minutos de ensaio, após os quais se obteve uma percentagem de degradação da OTC de 93,4%, seguindo-se a sua degradação completa após 1 hora. Este comportamento, tanto na fotólise como na fotocatalise, pode estar relacionado com a composição da matriz real, por exemplo, com a presença de iões metálicos, como o Ca^{2+} . Xuan et al. (2010) reportaram que a reação de degradação da OTC, pelo processo de fotólise, foi significativamente acelerada na presença deste catião, sob radiação solar. Este comportamento foi associado ao facto de a molécula de OTC poder comportar-se como um agente quelante na presença de catiões multivalentes, tal como o Ca^{2+} , devido aos seus grupos fenólicos e carboxilos. A formação destas estruturas foi associada a um aumento da absorvância da OTC, tornando as moléculas mais vulneráveis à radiação incidente. Outro estudo reportou que a adição dos catiões Ca^{2+} , Mg^{2+} e NH_4^+ a suspensões de TiO_2 facilitou a degradação fotocatalítica de dois compostos farmacêuticos (Kudlek et al. 2016).

(ii) Imidaclopride

A atividade fotocatalítica de suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ foi avaliada na degradação de 100 mL de uma solução aquosa de 5 mg L^{-1} de IMD, nas duas matrizes – água destilada e matriz real. Estes ensaios foram repetidos na ausência de catalisador, para avaliar a influência da fotólise. A monitorização da variação da concentração do IMD, ao longo do tempo, foi realizada por RP-HPLC. O comprimento de onda de deteção, 270 nm, foi selecionado através da análise do espectro de absorvância no UV-Vis obtido para uma solução padrão do composto (Figura IX.2, apêndice IX).

Na Figura 5.26, encontram-se os resultados dos ensaios de fotólise e de fotocatalise, realizados com as duas matrizes, sob a forma de concentração relativa do poluente modelo em função do tempo de ensaio. A radiação visível mostrou-se ligeiramente eficaz na degradação do IMD em solução aquosa, com 18% de degradação da molécula após 3 horas. Tal como já se tinha verificado para a OTC, a fotólise na matriz real também conduziu a uma remoção do IMD superior à observada em água destilada, embora com uma diferença menos acentuada do que no caso da OTC. Quanto à fotocatalise do IMD numa suspensão de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, esta foi bem-sucedida, em particular na matriz real, com uma remoção de IMD de 55% ao fim de 3 horas, mostrando um efeito sinérgico positivo da presença do catalisador, tanto para o IMD como para a OTC.

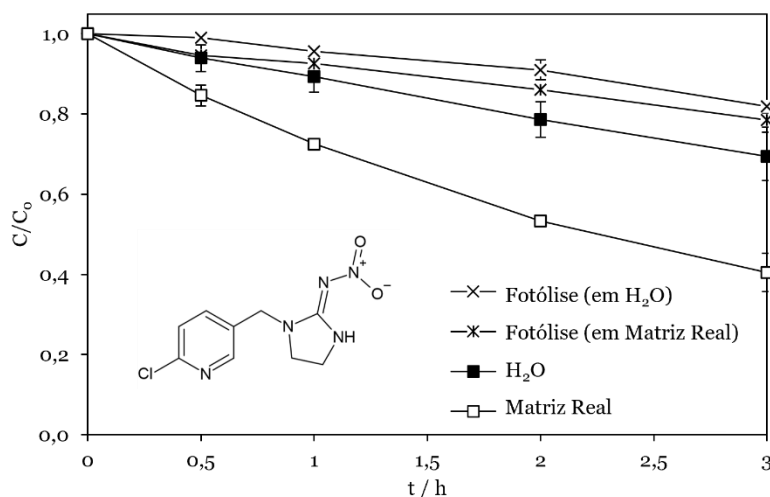


Figura 5.26 – Variação da concentração do IMD ao longo dos ensaios de fotólise e fotocatalise com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), sob luz visível: $[\text{IMD}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$

(iii) Misturas de OTC e IMD

Para se compreender a influência da presença de outros poluentes na degradação dos poluentes modelo em estudo, a degradação da OTC e do IMD foi avaliada em amostras contendo os dois poluentes, tanto em água destilada como na matriz real. Realizaram-se ensaios de fotólise e de fotocatalise, com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$. Utilizaram-se 100 mL de soluções contendo 5 mg L^{-1} de IMD e 25 mg L^{-1} de OTC, preparadas com água destilada e com a matriz real. A monitorização da variação das concentrações da OTC e do IMD, ao longo do tempo, foi realizada por RP-HPLC. Os resultados destes ensaios estão apresentados na Figura 5.27. Nos ensaios de fotólise, Figura 5.27 (a), verifica-se uma concentração inicial superior à concentração teórica, para os dois poluentes modelo, na presença da matriz real. Este facto pode estar relacionado com a existência destes poluentes na matriz real “tal qual”, adsorvidos, por exemplo, na matéria húmica e fúlvica presente na água recolhida no rio. Na realidade, esta amostra foi recolhida junto de explorações agrícolas e agropecuárias, tanto de árvores de fruto como de gado bovino e ovino, que, certamente, utilizam este tipo de produtos químicos, que através de um processo de lixiviação podem escoar para o rio. Assim, o aumento inicial da concentração da OTC pode significar uma rápida desadsorção deste composto, que posteriormente sofre fotólise, enquanto o aumento da concentração do IMD a tempos superiores pode estar relacionado com um processo de desadsorção mais lento. Quanto à variação da concentração relativa da OTC e do IMD em solução aquosa por fotólise, observam-se pequenos decaimentos, que são superiores para a OTC. As pequenas oscilações observadas neste decaimento estão associadas a erros na determinação experimental. Quanto aos ensaios de fotocatalise na presença dos dois poluentes (Figura 5.27 (b)), para o IMD, o decaimento da concentração é superior em água destilada, o que corrobora o facto de a matriz real poder estar contaminada com este poluente, adsorvido na matéria em suspensão presente na amostra. Para a OTC, o decaimento da concentração é superior na matriz real, tal como já se tinha verificado para o ensaio contendo apenas OTC.

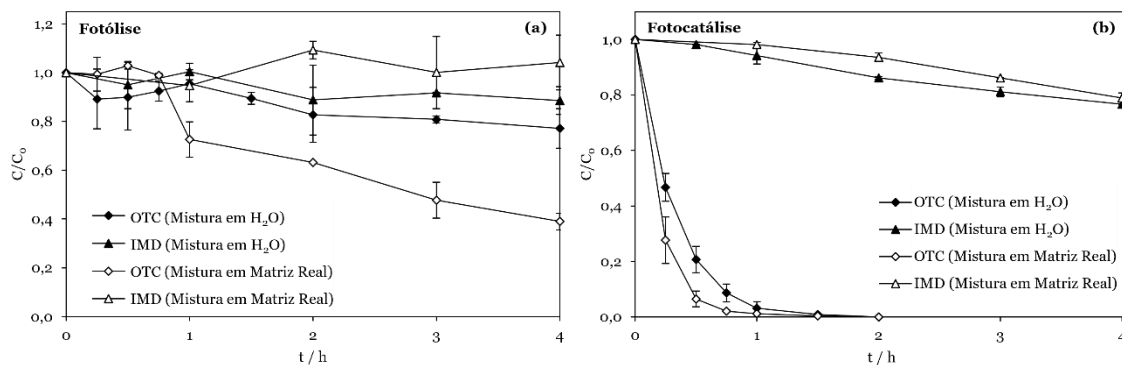


Figura 5.27 – Variação da concentração de OTC (25 mg L⁻¹) e do IMD (5 mg L⁻¹) ao longo dos ensaios de (a) fotólise e de (b) fotocatalise com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃ (0,2 g L⁻¹), realizados com de misturas dos dois poluentes, em duas matrizes diferentes, sob luz visível

Para se compreender a influência de um composto na degradação do outro, comparam-se os dados das Figuras 5.25 a 5.27, na Figura 5.28. Observa-se que, para a degradação da OTC, a presença do IMD não tem grande influência, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental das determinações. Em relação à degradação do IMD (Figura 5.28 (b)), a presença da OTC reduz significativamente a velocidade de degradação do IMD, em particular na matriz real. Este facto pode estar relacionado com adsorção preferencial da OTC na superfície do catalisador, que vai prejudicar a fotocatalise do IMD.

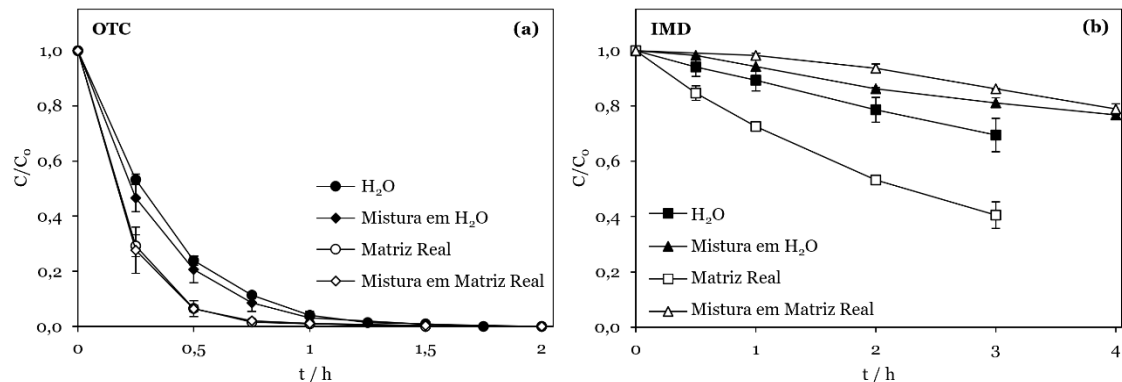


Figura 5.28 – Variação da concentração de (a) OTC e (b) IMD, ao longo dos ensaios de degradação fotocatalítica de soluções de cada poluente e de misturas dos dois, em duas matrizes diferentes, com suspensões de Sr_{0,95}Bi_{0,05}TiO₃, sob luz visível

Foram efetuados estudos cinéticos da fotocatalise da OTC e do IMD, que estão apresentados, respetivamente, nas Figuras 5.29 e 5.30, encontrando-se as equações obtidas na Tabela 5.5. Com exceção da degradação do IMD, na presença da OTC e na matriz real, todos os decaimentos apresentam uma cinética de 1^a ordem, que mostra a dependência da velocidade de degradação com a concentração do poluente. No caso do IMD, na presença da OTC e na matriz real, a cinética que melhor se ajusta é de ordem zero, o que estaria de acordo com uma degradação no seio da solução e não à superfície do catalisador. Este tipo de mecanismo pode sugerir fotólise, o que não parece ser o

caso, pois no ensaio de fotólise houve aumento, e não redução, da concentração, ou interferência de qualquer outro composto/ião, presente em solução, como sugerido anteriormente.

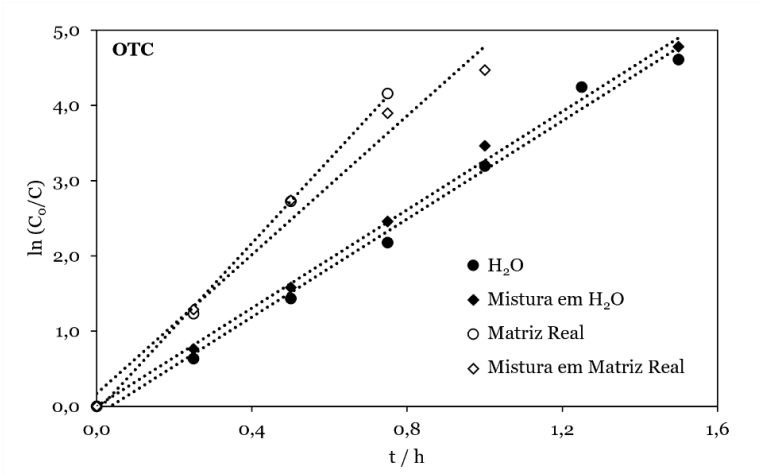


Figura 5.29 – Cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica da OTC, em diferentes matrizes e na presença de IMD (Mistura), com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, sob luz visível

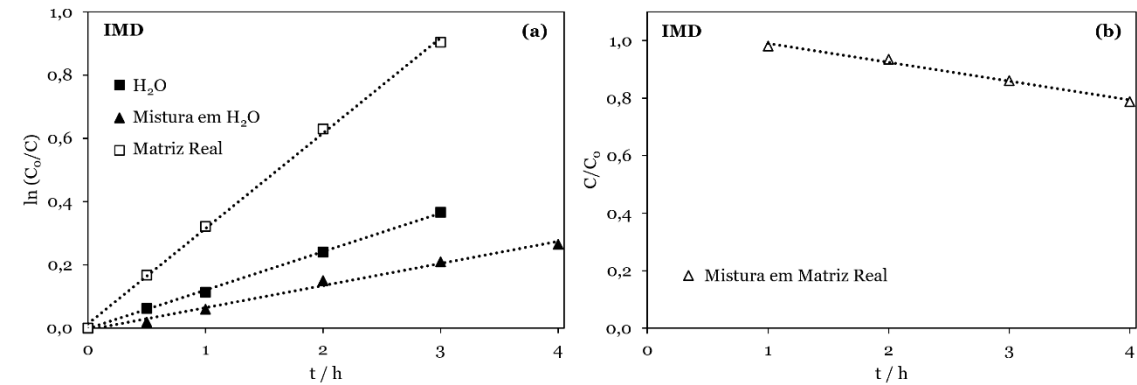


Figura 5.30 – Cinética de (a) pseudo-primeira ordem e (b) ordem zero, para a degradação fotocatalítica do IMD, em diferentes matrizes e na presença de OTC (Mistura), com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, sob luz visível

Tabela 5.5 – Dados obtidos para o estudo cinético da degradação fotocatalítica da OTC e do IMD, em soluções contendo os dois poluentes, em diferentes matrizes, com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, sob luz visível

Composto	Matriz	Constante cinética aparente	R²
OTC	H ₂ O	3,258 h ⁻¹	0,991
	Matriz Real	5,584 h ⁻¹	0,998
	Mistura em H ₂ O	3,264 h ⁻¹	0,996
	Mistura em Matriz Real	4,619 h ⁻¹	0,980
IMD	H ₂ O	0,122 h ⁻¹	0,999
	Matriz Real	0,302 h ⁻¹	0,999
	Mistura em H ₂ O	0,070 h ⁻¹	0,991
	Mistura em Matriz Real	0,065 M h ⁻¹	0,990

Os ensaios de fotocatalise de misturas de OTC e de IMD, em solução aquosa e na matriz real, foram seguidos por determinações de COT e de CQO, estando os resultados apresentados na Tabela 5.6. As melhores remoções, tanto de COT como de CQO, foram obtidas na matriz real, apesar desta última apresentar valores iniciais ligeiramente mais elevados para os dois parâmetros. Isto significa que a matéria húmica e fúlvica em suspensão potencia a degradação da matéria orgânica, provavelmente por melhorar a sua adsorção à superfície do catalisador e também por diminuir a influência do processo difusional, tão mais importante quanto menor for a concentração em matéria orgânica. No ensaio em água destilada, ao fim de 4 horas, as remoções de COT e de CQO são semelhantes, o que indica uma boa mineralização da matéria orgânica. Em relação ao ensaio realizado na matriz real, a remoção da CQO é bastante superior à de COT, o que indica que o processo de degradação sofre alteração quando se passa de um solvente para outro, sendo que, na matriz real a oxidação da matéria orgânica acontece com maior grau de mineralização.

Tabela 5.6 – Percentagens de remoção do CQO e COT obtidas após os ensaios de fotocatalise com suspensões de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), realizados com misturas de OTC e IMD, em solução aquosa e em matriz real, sob luz visível

Amostra	Remoção (%)		
	CQO		COT
	2h	4h	4h
Mistura em H_2O	15,1	34,5	31,4
Mistura em Matriz Real	19,5	44,8	33,1

No sentido de avaliar a influência da reutilização do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ na sua atividade fotocatalítica, a amostra de pós foi recuperada após cada ensaio fotocatalítico, lavada com água destilada e deixada secar ao ar, antes de ser reutilizada. Este parâmetro foi avaliado na degradação de uma solução da mistura de OTC (25 mg L^{-1}) com IMD (5 mg L^{-1}), em água destilada, sob as mesmas condições experimentais descritas na secção 5.3.1.2. Realizaram-se 5 ciclos de utilização, com uma percentagem média de recuperação do fotocatalisador de 93,8%. Os resultados obtidos após cada ciclo, figura 5.31, mostram um aumento na velocidade de degradação do IMD e uma ligeira diminuição para a OTC (figura 5.32). Este comportamento pode estar relacionado com alterações à superfície do fotocatalisador, por exemplo matéria orgânica adsorvida, ou alterações na carga superficial (por alterações de estados de oxidação dos metais constituintes) que podem afetar o processo de adsorção das duas moléculas, causando impacto no processo fotocatalítico.

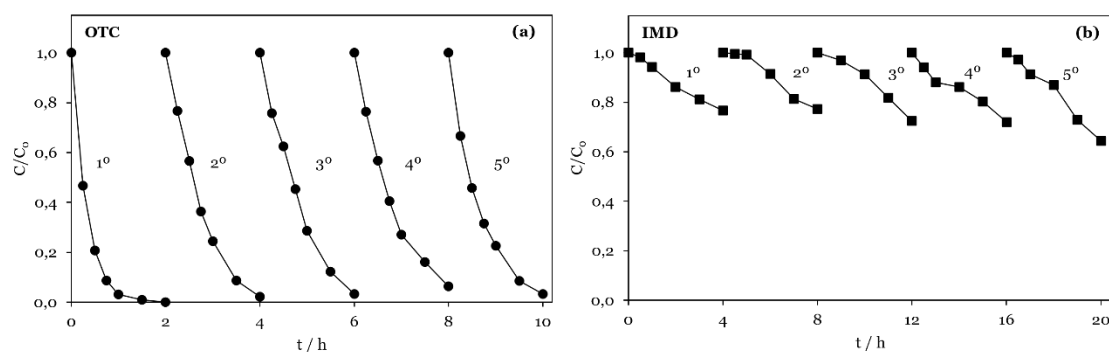


Figura 5.31 – Reutilização do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) como fotocatalisador na degradação de misturas de (a) OTC (25 mg L^{-1}) e (b) IMD (5 mg L^{-1}) em água destilada, sob luz visível

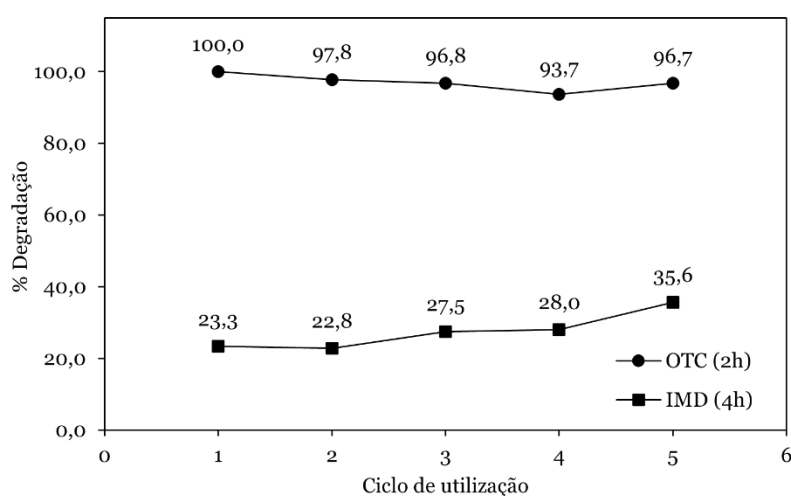


Figura 5.32 – Variação da percentagem de degradação da OTC e do IMD após cada ciclo de utilização do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$

Nas figuras 5.33 e 5.34 encontram-se os resultados da caracterização estrutural e morfológica da amostra de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, antes e depois dos 5 ciclos de aplicação como fotocatalisador. Os resultados demonstram que o óxido possui estabilidade estrutural e morfológica, não se tendo observado alterações significativas após os 5 ciclos de utilização.

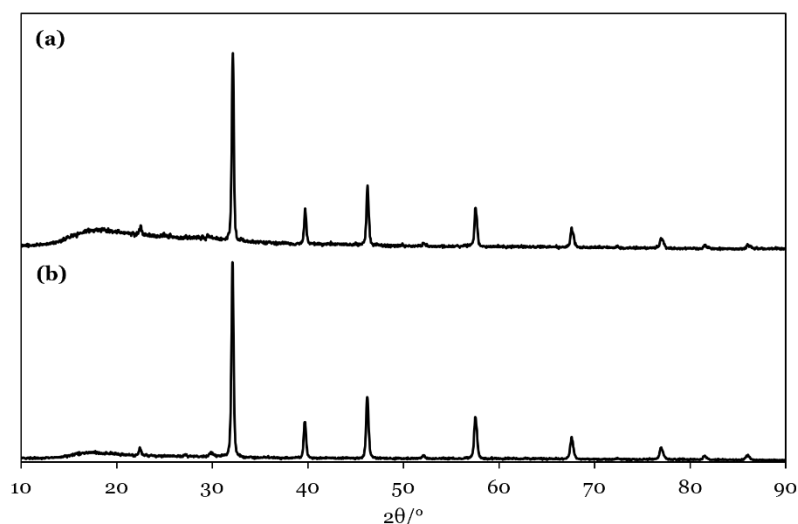


Figura 5.33 – Difratoograma de raios X de amostras de $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$ (a) antes e (b) depois de aplicadas como fotocatalisadores

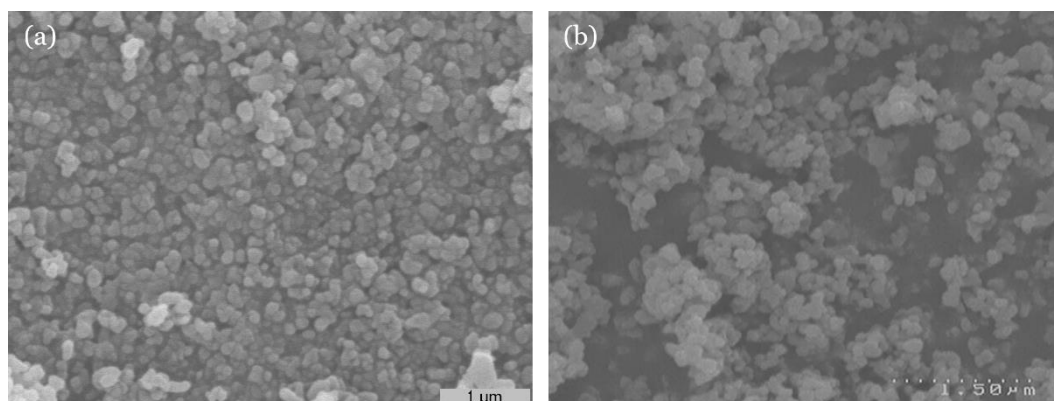


Figura 5.34 – Micrografias dos pós de $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$ (a) antes e (b) depois de aplicados como fotocatalisadores, com ampliações de 20000×

As concentrações iniciais dos dois compostos utilizados, 5 mg L^{-1} de IMD e 25 mg L^{-1} de OTC, são inferiores ao seu valor de $\text{EC}_{50, 48\text{h}}$ (*D. magna*) de $6,029 \text{ mg L}^{-1}$ para o IMD e $> 102 \text{ mg L}^{-1}$ para a OTC. Estes valores indicam que a solução inicial da mistura dos dois compostos não é tóxica para o organismo em questão. Apesar disto, e tendo em consideração que alguns produtos de degradação podem apresentar uma toxicidade aguda superior à molécula inicial, monitorizou-se a toxicidade das soluções obtidas após 2 horas e 4 horas, para o ensaio realizado com a mistura dos dois poluentes em água destilada. Todos os testes foram validados pela observação de uma mortalidade inferior a 10% no controlo. As duas soluções finais apresentaram-se não tóxicas, indicando que os metabolitos, que possam estar presentes em solução, não são tóxicos para este organismo. Estes resultados não significam que as soluções finais sejam não tóxicas para todos os organismos, sendo necessário realizar testes de toxicidade aguda para cada organismo de interesse.

5.3.3 Conclusões

O trabalho desenvolvido neste subcapítulo teve como objetivo testar a atividade fotocatalítica dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ na degradação da OTC e do IMC, em água destilada ou numa matriz real, que consistiu numa amostra de água do rio Zêzere, recolhida junto de explorações agrícolas e agropecuárias. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Em todas as condições experimentais estudadas, a velocidade de degradação da OTC foi superior à do IMD. Este facto pode estar relacionado com a existência de azoto nos dois anéis da molécula de IMD, que leva a que os átomos de carbono desses mesmos anéis tenham estados de oxidação formal diferentes dos carbonos dos anéis, aromáticos ou não, formados por apenas átomos de carbono.
- Em geral, a cinética de degradação de qualquer dos compostos é menor quando em presença do outro composto, i.e., quando se preparam misturas dos dois compostos, tanto em água destilada como na matriz real.
- As velocidades de remoção de COT e de CQO, para misturas dos dois poluentes, são superiores na presença da matriz real. Isto pode acontecer por haver um “enfraquecimento” da estrutura da molécula por interação com a matéria orgânica em suspensão ou devido à presença de iões multivalentes, presentes na matriz real, e que podem tornar as moléculas poluentes mais vulneráveis à radiação visível ou com mais apetência para se adsorverem na superfície do catalisador. Por outro lado, a matéria orgânica em suspensão também pode “imobilizar” pequenas partículas de catalisador e de moléculas poluentes, facilitando a degradação da carga poluente.
- Os estudos de reutilização do catalisador, em 5 ciclos consecutivos de aplicação, mostraram que a perovskite $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ é muito promissora para a degradação dos poluentes estudados. Após estes ciclos de reutilização, o óxido não apresentou uma diminuição significativa da sua atividade fotocatalítica, nem perda de estabilidade estrutural e ou morfológica.
- As soluções finais, obtidas após 2 horas e 4 horas para o ensaio realizado com a mistura dos dois poluentes em água destilada, apresentaram-se não tóxicas para a *D. magna*, indicando que os possíveis metabolitos de degradação produzidos não são tóxicos para este organismo.

Capítulo 6

Aplicação da série de óxidos $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ na degradação da oxitetraciclina pelo processo de Fenton heterogêneo

Suspensões dos óxidos, do tipo perovskite, pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com $y = 0,5, 0,7, 0,9$ e 1 , foram testadas como catalisadores na degradação da oxitetraciclina, pelo processo de Fenton heterogêneo. A influência de algumas condições experimentais, tais como concentração de H_2O_2 e valor de pH inicial, na degradação deste composto, foi testada para a perovskite “mãe” SrFeO_3 . A estabilidade estrutural e morfológica deste óxido foi avaliada após utilização por três ciclos. Para avaliar as espécies intervenientes no mecanismo de degradação do poluente orgânico realizaram-se ensaios na presença de alguns sequestradores de radicais. Os principais resultados e conclusões deste estudo foram compilados sob forma de um capítulo de livro com o título “Heterogeneous Fenton-like degradation of oxytetracycline by Ti-doped SrFeO_3 ” (Nunes et al. 2023 (em publicação)).

6.1 Materiais e Métodos

6.1.1 Caracterização dos óxidos por espectroscopia de fotoeletrões excitados por raios X

A espectroscopia de fotoeletrões excitados por raios X (XPS) consiste no bombardeamento da superfície de uma amostra por um feixe de raios X e posterior medição da energia cinética dos fotoeletrões emitidos. A análise destes resultados permite a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na superfície da amostra, e dos seus estados de oxidação. A energia cinética do elétron ionizado, E , é igual à diferença entre a energia da radiação incidente, $h\nu$, e a energia de ligação ou potencial de ionização do elétron, E_o . Para um determinado átomo, é possível uma faixa de valores de E_o , correspondente à ionização de elétrons de diferentes camadas de valência interna e externa, sendo esses valores de E_o característicos para cada elemento.

A análise XPS foi realizada num instrumento de espectroscopia de fotoeletrões SPECS GmbH, com um sistema UHV (até 10^{-10} mbar), equipado com um detetor analisador de energia PHOIBOS 150 9MCD. Como fonte de raios X usou-se uma fonte monocromática de Al K α (1486,71 eV). As energias de ligação foram determinadas com o pico C 1s como referência. A análise dos resultados e deconvolução dos picos obtidos foi realizada recorrendo ao software XPSPEAK 4.1.

6.1.2 Ensaios de degradação da oxitetraciclina pelo processo de Fenton heterogêneo

6.1.2.1 Condições experimentais

Para a realização dos ensaios, de Fenton heterogêneo, dispersaram-se 0,05 g de uma amostra de cada perovesquite em 100 mL de uma solução aquosa de 50 mg L⁻¹ de OTC. Estas suspensões foram submetidas a 15 minutos num banho de US, para garantir uma dispersão mais eficaz dos grãos do pó, seguido de 45 minutos de agitação na montagem experimental. Esta primeira hora de ensaio foi realizada para garantir que se atingia o equilíbrio adsorção/desadsorção entre as moléculas do antibiótico e a superfície da perovesquite. Após decorrida essa primeira hora, procedeu-se ao ajuste do pH, com soluções aquosas de HCl e à adição de H₂O₂ (30 volumes, Alifar). Todos os ensaios foram realizados em duplicado.

6.1.2.2 Monitorização

Os ensaios catalíticos foram monitorizados em intervalos de 30 minutos, durante 3 horas, através da recolha de amostras de 3 mL. As amostras obtidas foram centrifugadas a uma velocidade de 5000 rpm, durante 5 minutos, e o sobrenadante recolhido foi filtrado através de filtros de 0,22 µm, para posterior análise. A variação da concentração de OTC foi monitorizada por RP-HPLC. Para algumas soluções finais, determinou-se a concentração de ferro em solução por espectroscopia de absorção atômica de chama.

(i) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Durante os ensaios de Fenton Heterogêneo, realizou-se a deteção e quantificação da OTC por RP-HPLC, cujo método se encontra descrito na secção 5.3.1.3.

(ii) Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama

Para algumas soluções finais, determinou-se a concentração total de ferro por espectroscopia de absorção atômica de chama. Na aplicação desta técnica utilizou-se um espectrómetro Perkin Elmer, AAnalyst 800. Os padrões para o traçado da reta de calibração foram preparados diluição de uma solução padrão comercial (*Iron Standard for AAS*, 1000 mg L⁻¹, Fluka Analytical). Cada medição foi realizada em triplicado. A quantificação do ferro foi realizada de acordo com a reta de calibração apresentada na Figura V.19, do apêndice V.

6.2 Resultados e Discussão

6.2.1 Resultados XPS

Na Figura 6.1, encontram-se os espectros obtidos por XPS, das regiões Fe 2p e Ti 2p para a amostra de SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃. Para a região Fe 2p (Figura 6.1 (a)), os dupletos atribuídos ao Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2} correspondem às energias de ligação de 709,1-710,7 eV e 722,1-723,7 eV. Estes valores são

concordantes com o reportado na literatura (Srilaakshmi et al. 2015, Garcia-Muñoz et al. 2019). A presença do Fe^{2+} pode ser atribuída aos picos a 709,1 (722,1) eV e a presença do Fe^{3+} aos picos 710,7 (723,7) eV. Para os espectros referentes à região Ti 2p (Figura 6.1 (b)), os dupletos atribuídos ao Ti $2p_{3/2}$ e Ti $2p_{1/2}$ correspondem às energias de ligação de 457,4-458,2 eV e 463,3-464,2 eV. A presença do estado de oxidação Ti^{3+} pode ser atribuída aos picos 457,35 (463,35) eV e a presença do Ti^{4+} aos picos 458,17 (464,20) eV (Zhang et al. 2012).

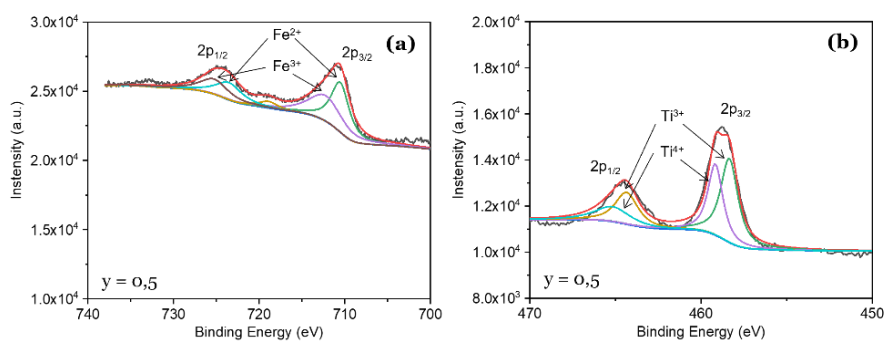


Figura 6.1 – Espectros de XPS da amostra $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$: (a) Fe 2p e (b) Ti 2p

Os espectros obtidos com as amostras das perovskites da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com $y = 0,7, 0,9$ e 1 , apresentaram posições dos dupletos semelhantes para o Fe 2p e o Ti 2p (Figura 6.2), encontrando-se as respectivas razões $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ apresentadas na Tabela 6.1.

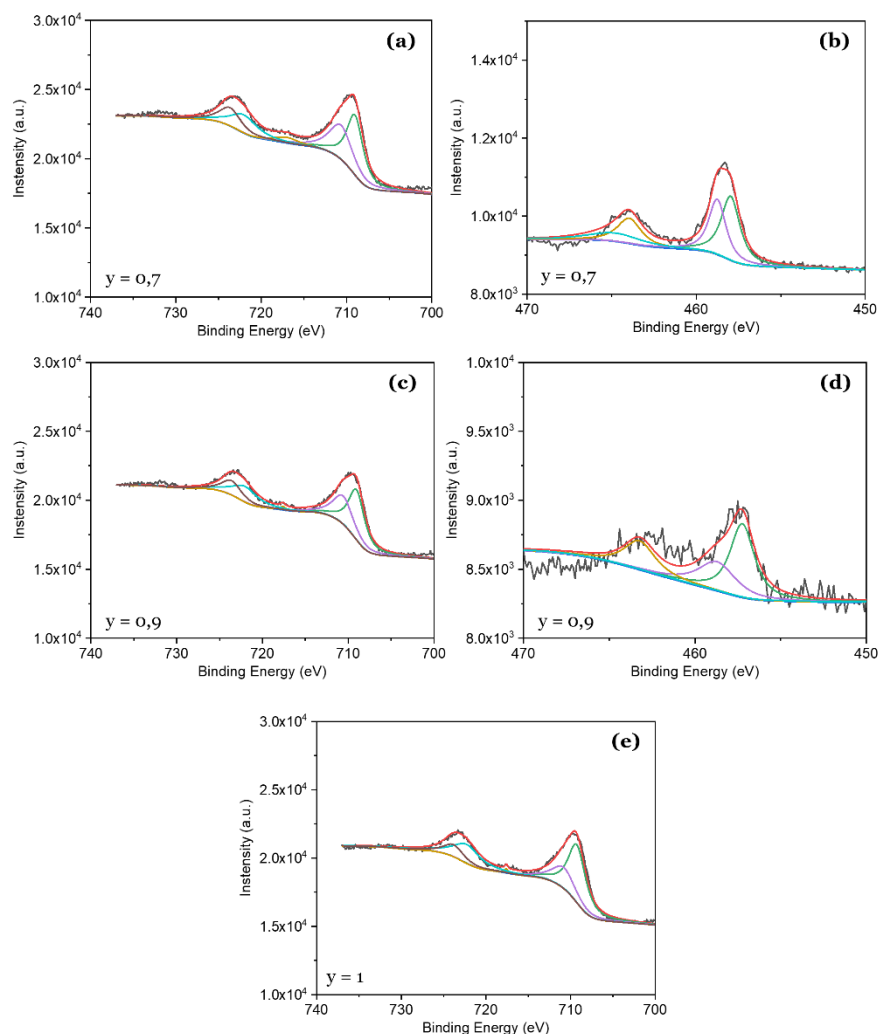


Figura 6.2 – Espectros de XPS das amostras da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: (a), (c) e (e) Fe 2p e (b) e (d) Ti 2p

Tabela 6.1 – Valores de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, para as amostras da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, obtidas por XPS

y	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$
0,5	1,06	1,36
0,7	1,24	1,28
0,9	1,36	1,64
1	2,1	NA

NA – Não aplicável

Através destes dados, é possível verificar que um aumento da quantidade de titânio, na estrutura da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, resulta numa diminuição da razão entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, de 2,1 para a perovskite “mãe” SrFeO_3 ($y = 1$), até 1,06 para o óxido $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$. Relativamente à razão entre $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, observaram-se valores entre 1,28 e 1,64 para as 3 amostras.

6.2.2. Ensaios Fenton Heterogêneo

(i) Atividade catalítica das perovescuites $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

A degradação da OTC, pela reação tipo-Fenton heterogênea, foi catalisada pelas perovescuites pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com $y = 0,5, 0,7, 0,9$ e 1 , na presença de 10 mM de H_2O_2 , a pH 3. Tal como se pode verificar na Figura 6.3, todas as perovescuites testadas apresentaram atividade catalítica para a reação tipo-Fenton heterogêneo na degradação da OTC, atingindo remoções $\geq 72,1\%$, após 3 horas.

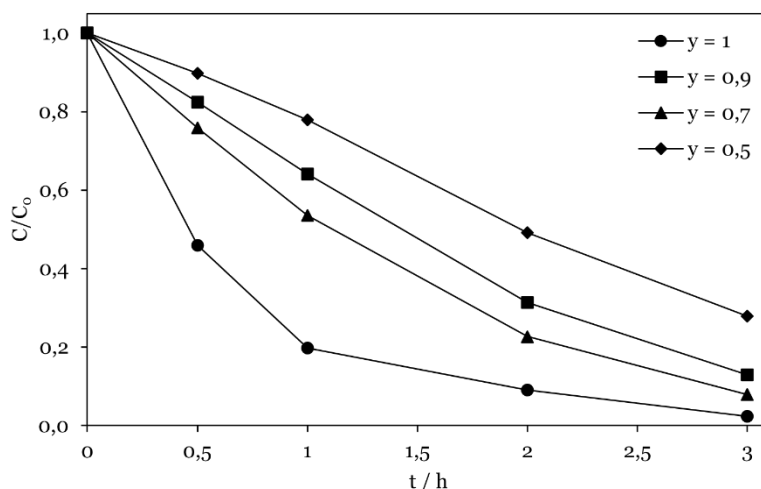
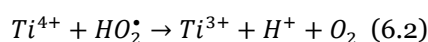
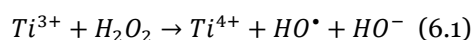


Figura 6.3 – Variação da concentração relativa da OTC ($C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$), durante os ensaios tipo-Fenton heterogêneo com suspensões ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) das perovescuites da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, com 10 mM de H_2O_2 e a pH 3

A perovescuite “mãe” SrFeO_3 foi a que apresentou melhor atividade catalítica na degradação da OTC através da reação tipo-Fenton heterogênea, atingindo uma degradação de $97,7\%$ do antibiótico, após 3 horas. Esta atividade pode estar associada à presença do ferro, nos dois estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} , na estrutura e superfície dos pós, podendo assim reagir com o H_2O_2 em solução através das equações 2.18 e 2.19 (onde SP representa a superfície da perovescuite) e promover a degradação da OTC.

Os resultados obtidos para as perovescuites parcialmente substituídas com titânio podem ser atribuídos à presença do Ti nos dois estados de oxidação, Ti^{3+} e Ti^{4+} , na estrutura dos óxidos. Enquanto o Ti^{3+} reage com o H_2O_2 em solução, dando origem a radicais hidroxilo altamente reativos e capazes de contribuir para a degradação da OTC (equação 6.1), o Ti^{4+} tende a reagir com espécies ativas, tal como o $\cdot\text{HO}_2$ originando O_2 , através da equação 6.2, competindo negativamente com a reação de Fenton.



(ii) Efeito da variação da concentração de H_2O_2 e pH inicial

Para a perovskite que apresentou melhores resultados, SrFeO_3 , testou-se o efeito da variação da concentração de H_2O_2 e do pH inicial na degradação de soluções aquosas de OTC.

Na Figura 6.4, podemos observar que, na ausência de H_2O_2 , a concentração relativa do antibiótico não varia de forma substancial durante todo o tempo de ensaio, atingindo uma remoção <1%, após 3 horas. A adição de 5 mM de H_2O_2 resultou numa melhoria acentuada para a degradação da OTC, ao longo do tempo de ensaio, atingindo-se remoções de 65,6% após 1 hora, seguido de 94,8% às 3 horas. O aumento da concentração de H_2O_2 para 10 e 20 mM resultou numa ligeira melhoria na atividade catalítica, mais perceptível após 1 hora de ensaio, onde se atingiu uma degradação da OTC de aproximadamente 80%.

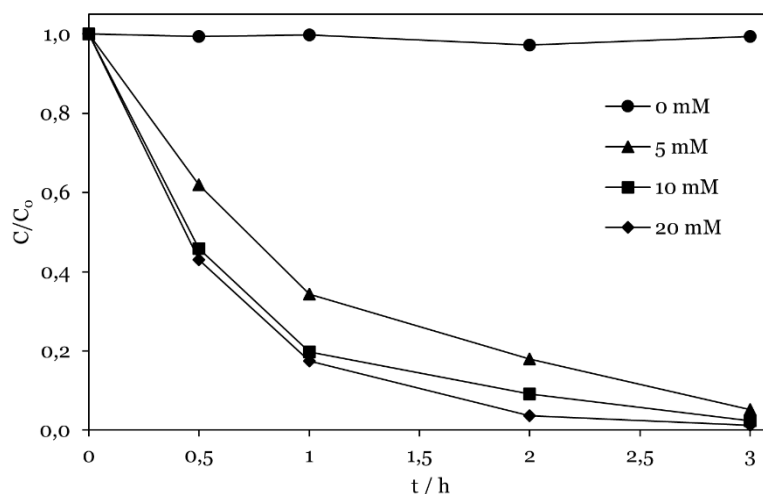


Figura 6.4 – Influência da variação da concentração de H_2O_2 na degradação da OTC ($C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$), com suspensões de SrFeO_3 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e a pH_i 3

Os resultados apresentados demonstram que a aplicação de concentrações de peróxido superiores a 10 mM não contribuem para uma melhoria da atividade catalítica. Este comportamento pode estar associado ao efeito sequestrador de radicais hidroxilo observado para quantidades elevadas de H_2O_2 (equação 2.27) (Rojas-Cervantes & Castillejos, 2019).

Na Figura 6.5, encontram-se os resultados do estudo da influência da variação do pH inicial na degradação da OTC, com as suspensões de SrFeO_3 e 10 mM de H_2O_2 . A perovskite “mãe” apresentou boa atividade catalítica para os ensaios realizados a um pH inicial de 3, tendo atingindo uma degradação quase completa, após 3 horas. No entanto, a atividade catalítica diminuiu com o aumento do pH inicial para 5, e posteriormente para os ensaios realizados sem ajuste de pH (~ 7). Para os ensaios realizados com estes 2 valores de pH, a diminuição da concentração da OTC, observou-se, maioritariamente, durante os primeiros 30 minutos de ensaio. Decorrido este tempo, a

concentração de antibiótico manteve-se, aproximadamente, constante até ao final do tempo de ensaio (3 horas).

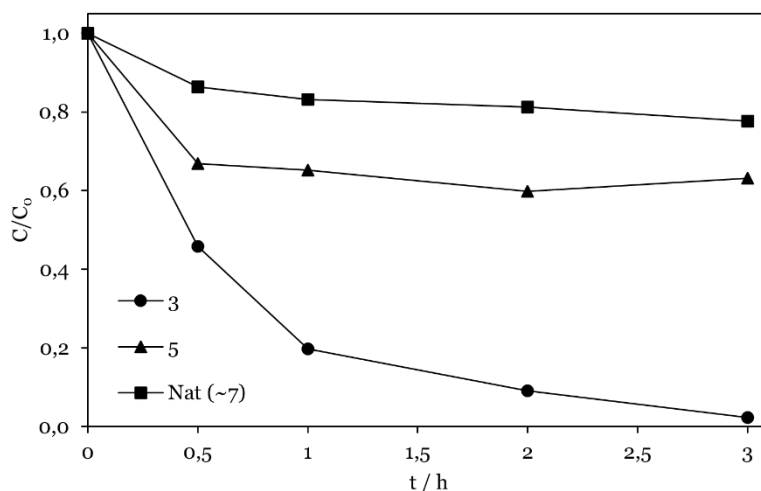


Figura 6.5 - Influência da variação do pH inicial, na degradação da OTC ($C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$), com suspensões de SrFeO_3 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e 10 mM de H_2O_2

Durante os ensaios, realizados a um pH inicial de 5, observou-se que o valor deste parâmetro aumentou até valores próximos do pH natural da suspensão (~ 7), após 3 horas. Esta variação do pH, para valores próximos do natural da suspensão, pode ocorrer devido às interações entre a superfície do óxido e a molécula de OTC, com a última a atuar como tampão a pH ~ 7 , visto um dos seus valores de pKa ser de 7,32, dificultando a reação de Fenton.

As soluções finais, obtidas após os ensaios de 3 horas, nas condições ideais de 10 mM de H_2O_2 e pH inicial de 3, foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica de chama, com o objetivo de determinar a quantidade de ferro libertada para a solução durante os ensaios tipo-Fenton heterogéneo. O valor médio determinado foi de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$. Valores semelhantes foram reportados na literatura (Luo et al. 2010, Garcia-Muñoz et al. 2020) para soluções testadas após a aplicação de óxidos do tipo perovskite contendo ferro, BiFeO_3 e $\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeO}_3$, como catalisadores em reações do tipo Fenton e foto-Fenton heterogéneo. A concentração em ferro de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ é ligeiramente superior à regulamentada pela União Europeia para água potável, que deve ser inferior a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. Este facto terá de ser tido em consideração na reutilização de águas residuais tratadas por este processo.

(iii) Estabilidade e reutilização do SrFeO_3

A estabilidade e a reutilização do catalisador são parâmetros importantes a considerar quando se testam novos materiais, tais como as perovskites, na degradação de poluentes orgânicos através de reações tipo-Fenton heterogéneo. Para testar a influência da reutilização dos pós de SrFeO_3 na sua atividade catalítica e estabilidade, realizaram-se 3 ciclos de utilização de uma amostra de pós. A

amostra de óxido foi recolhida, após cada ensaio, lavada com água destilada e deixada secar ao ar, antes de ser reutilizada. Na Figura 6.6, verifica-se que a perovésquite SrFeO_3 foi reutilizada por 3 ciclos sem perda significativa de atividade catalítica, atingindo degradações da OTC entre 97,0-97,7%, ao final de 3 horas.

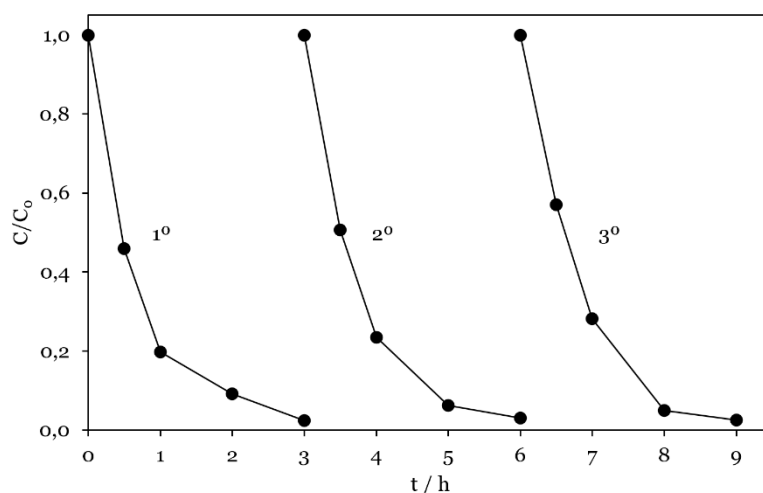


Figura 6.6 – Reutilização do SrFeO_3 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) como catalisador na degradação da OTC ($C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$) pela reação Fenton-heterogênea, com 10 mM de H_2O_2 e a pH_i 3

Para verificar a estabilidade estrutural e morfológica dos pós de SrFeO_3 utilizados, realizaram-se as respectivas análises de DRX e MEV, após finalizados os 3 ciclos de utilização, não sendo possível observar alterações na estrutura, e respetivos parâmetros de malha, nem na morfologia da amostra (Figuras 6.7 e 6.8).

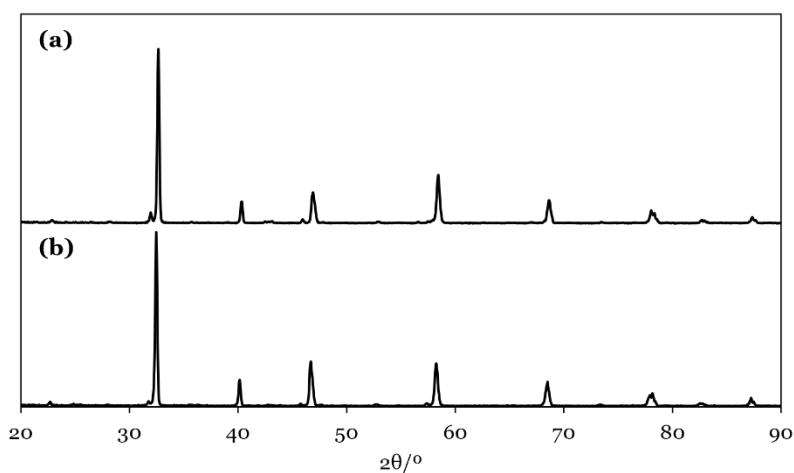


Figura 6.7 – Difratograma de raios X de amostras de SrFeO_3 (a) antes e (b) depois de aplicadas como catalisadores em reações tipo-Fenton heterogêneo

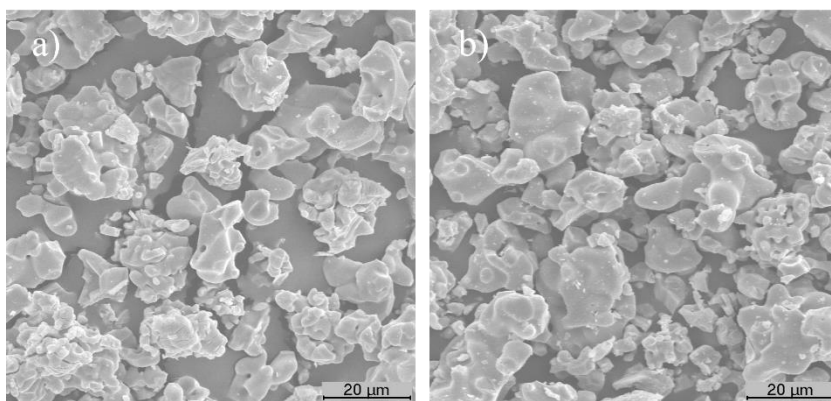


Figura 6.8 – Micrografias dos pós de SrFeO_3 (a) antes e (b) depois de aplicados como catalisadores em reações tipo-Fenton heterogéneo

Realizaram-se, também, análises de XPS, na região Fe 2p para a amostra de SrFeO_3 , antes e após 3 ciclos de utilização como catalisador, na reação de Fenton heterogéneo (Figura 6.9).

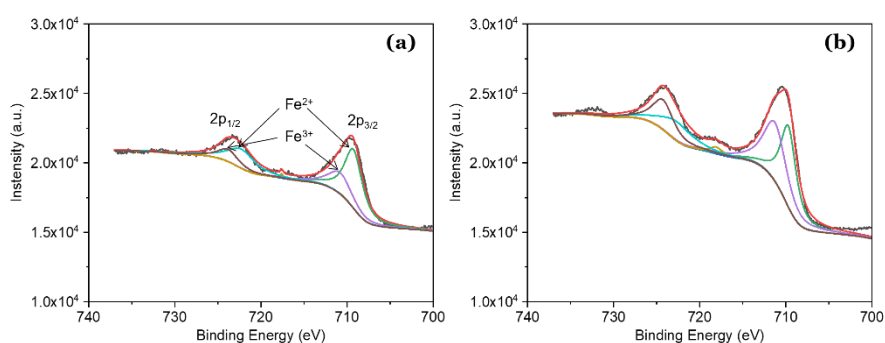


Figura 6.9 - Espectros de XPS da amostra SrFeO_3 : Fe 2p (a) antes e (b) depois de aplicados como catalisadores em reações tipo-Fenton heterogéneo

Tal como se pode verificar, a posição dos dupletos correspondentes a $\text{Fe } 2p_{3/2}$ e $\text{Fe } 2p_{1/2}$ encontram-se em zonas de energia semelhantes. No entanto, verificou-se um aumento na intensidade dos picos correspondentes ao ião Fe^{3+} , resultando numa diminuição da razão dos iões $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 2,1 para 0,96.

(iv) Ensaios com sequestradores de radicais

Para determinar a contribuição das principais espécies oxidantes na degradação da OTC, realizaram-se ensaios na presença de sequestradores de radicais: 10 mM metanol (MeOH , Fluka) para o $\text{HO}^\bullet$ e 10 mM BQ para o $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$. Como podemos verificar na Figura 6.10, a presença de cada sequestrador inibiu, substancialmente, a degradação do antibiótico.

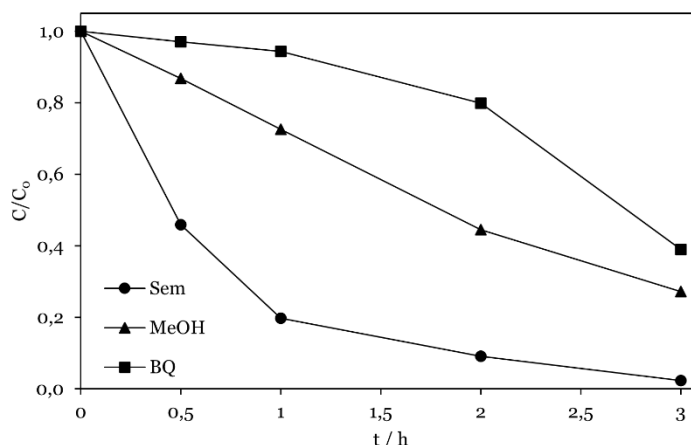


Figura 6.10 – Variação da concentração relativa da OTC ($C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$), durante os ensaios tipo-Fenton heterogêneo com suspensões de SrFeO_3 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), na presença e ausência de sequestradores de radicais, com 10 mM de H_2O_2 e a pH_i 3

Os resultados obtidos indicam que as duas espécies, $\text{HO}^\bullet$ e $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, participam ativamente no mecanismo de degradação da OTC. Um possível mecanismo pode iniciar-se com a formação de um complexo na superfície do catalisador, entre SP-Fe^{3+} e as moléculas de H_2O_2 adsorvidas, promovendo a formação de SP-Fe^{2+} e $\text{HO}_2^\bullet$ (equação 2.19) (Luo et al. 2010, Rusevova et al. 2014). As posições SP-Fe^{2+} formadas, juntamente com as já presentes na superfície do catalisador, podem, também, reagir com as moléculas de H_2O_2 , segundo a equação 2.18. Considerando os resultados dos ensaios realizados na presença de sequestradores de radicais, na Figura 6.10, a inibição das espécies $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, pela adição de 10 mM de BQ, contribuiu de forma mais significativa para uma diminuição da degradação da OTC, indicando que estas espécies são responsáveis por uma percentagem significativa da degradação observada. Estes resultados são concordantes com a presença dos estados de oxidação do ferro numa proporção de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ para o SrFeO_3 (Tabela 6.1), podendo indicar uma maior probabilidade dos locais SP-Fe^{3+} serem ativados pelo H_2O_2 , pela equação 2.19. As espécies, $\text{HO}^\bullet$ e $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, formadas através das reações de Fenton heterogêneo, podem reagir com as moléculas de OTC, degradando-as, idealmente até se obter CO_2 , H_2O e iões inorgânicos.

6.3 Conclusões

O trabalho desenvolvido teve como objetivo determinar a atividade catalítica de suspensões dos óxidos do tipo perovskite, pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, na degradação de soluções de OTC através da reação tipo-Fenton heterogêneo. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Todos os óxidos testados demonstraram atividade catalítica na degradação da OTC, pela reação tipo-Fenton heterogênea, com degradações superiores a 70%, após 3 horas.
- Os melhores resultados foram obtidos com a perovskite “mãe” SrFeO_3 , com uma percentagem de degradação da OTC de 80,2% após 1 hora de ensaio e 97,7% no final das 3 horas.

- A degradação da OTC, pela reação Fenton heterogénea, com o SrFeO_3 , mostrou-se dependente da concentração de H_2O_2 e do pH inicial, sendo as condições ótimas determinadas 10 mM de H_2O_2 e um pH inicial de 3.
- A perovskite “mãe” foi testada por 3 ciclos consecutivos sem perda de atividade catalítica, nem de estabilidade estrutural ou morfológica.
- Os ensaios na presença de sequestradores de radicais demonstraram que as espécies $\text{HO}^\bullet$ e $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ participam ativamente no mecanismo de degradação da OTC.

Capítulo 7

Conclusões

O trabalho desenvolvido teve como objetivo geral a síntese, caracterização e aplicações fotoeletrocatalíticas de óxidos metálicos mistos do tipo perovskite pertencentes às famílias $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$. Numa primeira fase realizou-se a síntese destes óxidos, seguida da sua caracterização estrutural, morfológica, química e ótica através das respectivas técnicas de DRX, MEV, EDX e ERD. Os resultados obtidos permitem tirar as seguintes conclusões:

- As sínteses das perovskites “mãe”, SrTiO_3 , SrFeO_3 , LaFeO_3 e BiFeO_3 , foram realizadas com sucesso, sendo a formação das fases perovskíticas correspondentes, confirmadas por DRX. As amostras obtidas, para as perovskites “mãe” LaTiO_3 e BiTiO_3 foram identificadas como pertencentes às respectivas fases de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.
- Todos os óxidos pertencentes às séries $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$, $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ apresentaram apenas uma fase, pertencente à simetria cúbica perovskítica.
- Para as duas séries de óxidos obtidas através da substituição parcial do Sr pelo La ou Bi, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ou $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$, o limite de solubilidade dos cátions introduzidos foi ultrapassado, verificado pelo aparecimento e identificação de fases secundárias para todos os óxidos parcialmente substituídos.
- Para as séries $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ e $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, realizaram-se substituições parciais de valores de x ou y entre 0 e 1, tendo-se observado, de uma forma geral, uma mudança de fase de um extremo ao outro da série. Para certas combinações catiónicas identificou-se a presença das duas fases em simultâneo, e para os óxidos com $x = 0,05, 0,1$ e $0,3$ (série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$) identificaram-se picos referentes aos reagentes, para as amostras reais, indicando que as condições de síntese aplicadas (temperaturas dos tratamentos térmicos) não foram as mais adequadas para a formação dos óxidos pretendidos.

A série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ foi imobilizada sob forma de filmes em espuma de níquel, para posterior aplicação na degradação fotocatalítica do AO7, sob luz visível. Os óxidos da série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ foram imobilizados sob forma de pastilhas e aplicados como elétrodos na degradação fotoeletrocatalítica do AO7. Estes dois trabalhos, tiveram como principal objetivo, estudar a eficiência de dois métodos de imobilização das perovskites, para posteriores aplicações foto-, eletro- e fotoeletrocatalíticas. Relativamente ao primeiro trabalho, os resultados obtidos permitiram concluir que:

- Os filmes preparados, com as perovskites parcialmente substituídas com bismuto, apresentaram atividades fotocatalíticas superiores à observada para o filme da mãe, Ni/SrTiO_3 , apesar das elevadas E_g (3,65-3,66 eV). Este aumento poderá estar associado à presença da fase secundária, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, e a um possível efeito sinérgico entre esta fase e a pertencente à fase da perovskite SrTiO_3 , ou distribuição das suas bandas de condução e

valência, de forma a melhorar a reação fotocatalítica. Os melhores resultados foram obtidos com o filme $\text{Ni/Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$, com uma degradação de AO7 de 82,6%, após 7 horas.

- Apesar de apresentarem bons resultados na degradação do corante, sob luz visível, este método de imobilização não se apresentou muito eficaz, com uma fixação no substrato de menos de 50% da massa utilizada para a preparação de cada filme, e uma perda de massa de pó entre 0,4 e 8,1% durante os ensaios fotocatalíticos.

Relativamente à aplicação de elétrodos de perovskites, pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, como foto-, eletro- e fotoeletrocatalisadores na degradação do AO7, foi possível concluir que:

- Todos os elétrodos preparados foram aplicados como ânodos na degradação eletrocatalítica de soluções de AO7 ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$), apresentando percentagens de decaimento da $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ entre 54,8 e 71,0%, após 8 horas (na presença de $5 \text{ g L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ e a $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$).
- Para o eletrodo de SrFeO_3 realizaram-se ensaios de foto- e fotoeletrocatalise. Este eletrodo não apresentou atividade fotocatalítica, que poderá estar associada à sua elevada E_g (3,37 eV) e à pequena área superficial da pastilha circular ($1,3 \text{ cm}^2$), mas apresentou uma ligeira melhoria na degradação fotoeletrocatalítica do AO7, com um decaimento de $\text{Abs}_{484\text{nm}}$ de 74%, após 8 horas.
- As soluções obtidas após 8 horas da aplicação eletro- e fotoeletrocatalítica, do eletrodo de SrFeO_3 , apresentaram uma toxicidade superior à da solução inicial, para a *D. magna*. Estes resultados poderão estar associados à presença de 1A2N , ou outros produtos de degradação não identificados, superior ao seu valor de $\text{EC}_{50, 48\text{h}}$ (*D. magna*).

Devido às limitações observadas, para os dois métodos de imobilização testados, decidiu-se estudar as aplicações fotocatalíticas de suspensões dos pós de perovskite. Numa primeira fase, testaram-se suspensões ($0,2$ e $0,5 \text{ g L}^{-1}$) de todos os óxidos pertencentes às famílias $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$, na degradação de soluções de AO7 ($C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$), sob luz visível. Após este estudo foi possível concluir que, apesar das limitações experimentais observadas durante a aplicação da MC utilizada, foi possível identificar as três séries com melhor atividade fotocatalítica, para a degradação do corante, sob luz visível: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Entre as três séries, a $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ apresentou os melhores resultados, atingindo a degradação completa do corante, para algumas combinações catiónicas, após 1 hora de irradiação. A atividade fotocatalítica desta série foi testada na degradação de soluções de AO7, sob luz visível, sob diferentes condições experimentais. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Os óxidos parcialmente substituídos com bismuto apresentaram uma atividade fotocatalítica superior à da perovskite “mãe” SrTiO_3 , apesar das elevadas E_g (3,65-3,66 eV). Esta melhoria foi associada à presença da fase secundária $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, presente em todas as amostras parcialmente substituídas, e à ocorrência de um efeito sinérgico e/ou formação de uma heteroestrutura entre as duas fases presentes. Os melhores resultados foram obtidos

com o óxido $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), com uma degradação completa do AO7, para os ensaios realizados com concentrações iniciais de corante de 10 e 25 mg L^{-1} .

- O óxido de $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ demonstrou estabilidade estrutural, morfológica e ótica, após 4 ciclos consecutivos de utilização, sem perda de atividade fotocatalítica.
- As soluções finais obtidas apresentaram-se não tóxicas para o organismo *D. magna*.

O óxido que apresentou melhor atividade fotocatalítica, $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$, foi testado como fotocatalisador na degradação de OTC, IMD e misturas dos dois poluentes em água destilada e numa matriz real. Os resultados obtidos permitem concluir:

- A velocidade de degradação da OTC foi sempre superior à do IMD, para todas as condições experimentais estudadas, o que poderá estar relacionado com a estrutura molecular dos dois poluentes. De forma geral, a cinética de degradação de qualquer um dos compostos é menor para os ensaios realizados com a mistura dos dois.
- As remoções de COT e de QCO, para misturas dos dois poluentes, são superiores para os ensaios realizados com a matriz real. Este comportamento poderá estar associado a um “enfraquecimento” da estrutura das moléculas por interação com a matéria orgânica em suspensão, ou à presença de iões multivalentes, presentes na amostra de matriz real, que podem interagir com as moléculas dos poluentes, tornando-as mais vulneráveis à radiação visível ou à adsorção na superfície do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$.
- As soluções finais, obtidas após 2 horas e 4 horas, para o ensaio realizado com a mistura de OTC ($C_i = 25 \text{ mg L}^{-1}$) e IMD ($C_i = 5 \text{ mg L}^{-1}$), em água destilada, não apresentaram toxicidade para a *D. magna*, indicando que, os possíveis produtos de degradação formados não são tóxicos ou não se encontram numa concentração que os torne tóxicos, para este organismo.

Suspensões de óxidos pertencentes à série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ foram aplicadas como catalisadores em reações de tipo-Fenton heterogéneo, para a degradação de soluções de OTC. Após este estudo, foi possível concluir que:

- Todos os óxidos testados ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) apresentaram atividade catalítica na degradação da OTC ($C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$), pela reação tipo-Fenton heterogénea, com 10 mM de H_2O_2 e a pH 3, com degradações $\geq 70\%$, após 3 horas. Os melhores resultados foram obtidos com o SrFeO_3 , atingindo $97,7\%$, após 3 horas, nas mesmas condições.
- A reutilização da amostra de SrFeO_3 , por 3 ciclos consecutivos, não resultou em perda de atividade catalítica, nem de estabilidade estrutural e morfológica.

Bibliografia

Abdi, M., Mahdikhah, V. & Sheibani, S. 2020. Visible light photocatalytic performance of La-Fe co-doped SrTiO₃ perovskite powder. *Optical Materials*, 102, 109803.

Aldaba, M. A., Linhares, J. M., Pinto, P. D., Nascimento, S. M., Amano, K., & Foster, D. H. 2006. Visual sensitivity to color errors in images of natural scenes. *Visual Neuroscience*, 23(3-4), 555–559.

Andronic, L., Vladescu, A. & Enesca, A. 2021. Synthesis, Characterisation, Photocatalytic Activity, and Aquatic Toxicity Evaluation of TiO₂ Nanoparticles. *Nanomaterials*, 11, 3197.

Bae, S., Kim, S., Lee, S. & Choi, W. 2014. Dye decolorization test for the activity assessment of visible light photocatalysts: Realities and limitations. *Catalysis Today*, 224, 21-28.

Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D. & Marchant, R. 1996. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, 58, 217-227.

Bradha, M., Vijayaraghavan, T., Suriyaraj, S. P., Selvakumar, R. & Ashok, A. M. 2015. Synthesis of photocatalytic La_(1-x)A_xTiO_{3.5-δ} (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution. *Journal of Rare Earths*, 33, 160-167.

Brillas, E. & Martínez-Huitle, C. A. 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603-643.

Brillas, E. 2022. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review. *Separation and Purification Technology*, 284, 120290.

Brinzila, C. I., Monteiro, N., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., Siminiceanu, I. & Lopes, A. 2014. Degradation of tetracycline at a boron-doped diamond anode: influence of initial pH, applied current intensity and electrolyte. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8457-65.

Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R. & Fanelli, R. 2003. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environmental Science & Technology*, 37, 1241-1248.

Carvalho, C., Fernandes, A., Lopes, A., Pinheiro, H. & Goncalves, I. 2007. Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment. *Chemosphere*, 67, 1316-24.

CIE 15.2. 1986. Colorimetry, volume 15.2 of CIE Publications. 2nd edition, Central Bureau of the CIE, Vienna, Austria.

Che, H., Chen, J., Huang, K., Hu, W., Hu, H., Liu, X., Che, G., Liu, C. & Shi, W. 2016. Construction of $\text{SrTiO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterojunction towards to improved separation efficiency of charge carriers and photocatalytic activity under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 882-890.

Chen, H.-X., Wei, Z.-X., Wang, Y., Zeng, W.-W. & Xiao, C.-M. 2011. Preparation of $\text{SrTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water. *Materials Chemistry and Physics*, 130, 1387-1393.

Chen, Z., Jiang, H., Jin, W. & Shi, C. 2016. Enhanced photocatalytic performance over $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanosheets with controllable size and exposed {0 0 1} facets for Rhodamine B degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 698-706.

Chen, L., Zhang, Y. & Ma, C. 2020. Perovskites $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ coated on Ti as stable non-noble anode for efficient electrocatalytic oxidation of organic wastewater containing ammonia nitrogen. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124514.

Chow, C. L., Ang, W. C., Tse, M. S. & Tan, O. K. 2013. Oxygen-sensing property of sol-gel-derived $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ thin films with different iron concentrations ($x=0.2-0.8$). *Thin Solid Films*, 542, 393-398.

Comninellis, C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11/12), 1857-1862.

Cowin, P. I., Lan, R., Petit, C. T. G. & Tao, S. 2015. Conductivity and redox stability of perovskite oxide $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.3$). *Solid State Sciences*, 46, 62-70.

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

Davies, L. C., Pedro, I. S., Novais, J. M. & Martins-Dias, S. 2006. Aerobic degradation of acid orange 7 in a vertical-flow constructed wetland. *Water Research*, 40, 2055-63.

Dong, W., Li, X., Yu, J., Guo, W., Li, B., Tan, L., Li, C., Shi, J. & Wang, G. 2012. Porous SrTiO_3 spheres with enhanced photocatalytic performance. *Materials Letters*, 67, 131-134.

Eaton, A., Clesceri, L., Rice, E., Greenberg, A., Franson, M. A. 2005. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 21st edn. Washington DC: American Public Health Association.

European Commission, E. U. (2018). Commission Implementing Regulation (EU) 2018/783 of 29 May 2018 amending Implementing Regulation (EU) No 540/2011 as regards the conditions of approval of the active substance imidacloprid. *Official Journal of the European Union*, 132, 31-34.

Fagg, D. P., Kharton, V. V., Frade, J. R. & Ferreira, A. A. L. 2003. Stability and mixed ionic–electronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe)O₃ perovskites. *Solid State Ionics*, 156, 45-57.

Falcón, H., Barbero, J. A., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J. & Fierro, J. L. G. 2002. SrFeO_{3-δ} Perovskite Oxides: Chemical Features and Performance for Methane Combustion. *Chemistry of Materials*, 14, 2325-2333.

Gao, L., Ma, Z., Wang, S., Wang, F. & Yang, C. 2014. Structural and Optical Properties of La_{1-x}Sr_xTiO_{3-δ}. *Materials*, 7, 4982-4993.

Garcia-Munoz, P., Lefevre, C., Robert, D. & Keller, N. 2019. Ti-substituted LaFeO₃ perovskite as photoassisted CWPO catalyst for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, 120-128.

Garcia-Munoz, P., Fresno, F., Lefevre, C., Robert, D. & Keller, N. 2020. Highly robust La_{1-x}Ti_xFeO₃ dual catalyst with combined photocatalytic and photo-CWPO activity under visible light for 4-chlorophenol removal in Chock for water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 262, 118310.

Garcia-Segura, S. & Brillas, E. 2017. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1-35.

Ghaffari, M., Huang, H., Tan, P. Y. & Tan, O. K. 2012a. Synthesis and visible light photocatalytic properties of SrTi_(1-x)Fe_xO_(3-δ) powder for indoor decontamination. *Powder Technology*, 225, 221-226.

Ghaffari, M., Huang, H., Tan, O. K. & Shannon, M. 2012b. Band gap measurement of SrFeO_{3-δ} by ultraviolet photoelectron spectroscopy and photovoltage method. *CrystEngComm*, 14, 7487–7492.

Gómez-Polo, C., Montero, J., Gómez-Polo, M. and Martin Casado, A. 2020. Comparison of the CIELab and CIEDE 2000 Color Difference Formulas on Gingival Color Space. *Journal of Prosthodontics*, 29, 401-408.

Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A. & Forsythe, S. 2003. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology*, 101, 49-56.

Guan, X. Y., Qiao, Z. W., Yan, D. Z., Sun, Y. F. & Li, J. 2015. Investigation on structural and functional properties of Nd doped BiFeO₃ particles prepared by hydrothermal method. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 26, 6807-6813.

- Guzsvány, V., Banić, N., Papp, Z., Gaál, F. & Abramović, B. 2010. Comparison of different iron-based catalysts for photocatalytic removal of imidacloprid. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99, 225-233.
- Ha, M. N., Wang, L. & Zhao, Z. 2019. Doping effects on mixed-phase crystalline perovskite $A_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($A = \text{Pr, Sm}$; $0 \leq x \leq 0.8$) nanoparticles and their application for photodegradation of rhodamine B. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 1493-1508.
- Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. & Naidu, R. 2009. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359, 25-40.
- Han, M., Ma, Z., Zhang, W. & Wang, H. 2020. The influences of hexadecyl trimethyl ammonium bromide on lanthanum titanate photocatalyst for ofloxacin degradation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 96, 480-488.
- Haruna, A., Abdulkadir, I. & Idris, S. O. 2020. Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO_3 nanoparticles in model organic dyes. *Heliyon*, 6, e03237.
- Hashimoto, S., Kindermann, L., Poulsen, F. W. & Mogensen, M. 2005. A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air. *Journal of Alloys and Compounds*, 397, 245-249.
- Holland, T. J. B. & Redfern, S. A. T. 1997. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 61, 65-77.
- Hou, L., Sun, G., Liu, K., Li, Y. & Gao, F. 2006. Preparation, characterization and investigation of catalytic activity of Li-doped LaFeO_3 nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 40, 9-14.
- Hou, D., Hu, X., Ho, W., Hu, P. & Huang, Y. 2015. Facile fabrication of porous Cr-doped SrTiO_3 nanotubes by electrospinning and their enhanced visible-light-driven photocatalytic properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 3935-3943.
- Hu, R., Li, C., Wang, X., Sun, Y., Jia, H., Su, H. & Zhang, Y. 2012. Photocatalytic activities of LaFeO_3 and $\text{La}_2\text{FeTiO}_6$ in p-chlorophenol degradation under visible light. *Catalysis Communications*, 29, 35-39.
- Huang, S.-T., Lee, W. W., Chang, J.-L., Huang, W.-S., Chou, S.-Y. & Chen, C.-C. 2014a. Hydrothermal synthesis of SrTiO_3 nanocubes: Characterization, photocatalytic activities, and degradation pathway. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1927-1936.

- Huang, J.-R., Tan, X., Yu, T., Zhao, L. & Hu, W.-L. 2014b. Enhanced Photoelectrocatalytic and Photoelectrochemical Properties by High-Reactive $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ Hetero-Structured Nanotubes with dominant {001} Facet of Anatase TiO_2 . *Electrochimica Acta*, 146, 278-287.
- Humayun, M., Zada, A., Li, Z., Xie, M., Zhang, X., Qu, Y., Raziq, F. & Jing, L. 2016. Enhanced visible-light activities of porous BiFeO_3 by coupling with nanocrystalline TiO_2 and mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 219-226.
- Inukai, K., Takahashi, Y., Murakami, S., Ri, K. & Shin, W. 2014. Molecular weight dependence of ethyl cellulose adsorption behavior on $(\text{La,Sr})(\text{Ti,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ particles in organic solvent pastes and their printing properties. *Ceramics International*, 40, 12319-12325.
- Ismael, M. & Wark, M. 2019. Perovskite-type LaFeO_3 : Photoelectrochemical properties and photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Catalysts*, 9, 342.
- Jauhar, S., Dhiman, M., Bansal, S. & Singhal, S. 2015. Mn^{3+} ion in perovskite lattice: a potential Fenton's reagent exhibiting remarkably enhanced degradation of cationic and anionic dyes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 75, 124-133.
- Jia, A., Xiao, Y., Hu, J., Asami, M. & Kunikane, S. 2009. Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1214, 4655-4662.
- Jia, A., Su, Z., Lou, L.-L. & Liu, S. 2010. Synthesis and characterization of highly-active nickel and lanthanum co-doped SrTiO_3 . *Solid State Sciences*, 12, 1140-1145.
- Jiang, L., Hu, X., Yin, D., Zhang, H. & Yu, Z. 2011. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, 82, 822-828.
- Jiang, J., Jia, Y., Wang, Y., Chong, R., Xu, L. & Liu, X. 2019. Insight into efficient photocatalytic elimination of tetracycline over $\text{SrTiO}_3(\text{La,Cr})$ under visible-light irradiation: The relationship of doping and performance. *Applied Surface Science*, 486, 93-101.
- Khataee, A. R. & Kasiri, M. B. 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328, 8-26.
- Kim, S. & Carlson, K. 2007. Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices. *Environmental Science & Technology*, 41, 50-57.

- Kim, Y., Lee, K. & Choi, K. 2016. Effect of runoff discharge on the environmental levels of 13 veterinary antibiotics: A case study of Han River and Kyungahn Stream, South Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 107 (1), 347-354.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B. & Buxton, H. T. 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 1202-1211.
- Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14.
- Kudlek, E., Dudziak, M. & Bohdziewicz, J. 2016. Influence of inorganic ions and organic substances on the degradation of pharmaceutical compound in water matrix. *Water*, 8, 532.
- Kudlich, M., Hetheridge, M.J., Knackmuss, H.J. & Stolz, A. 1999. Auto-oxidation reactions of different aromatic *o*-aminohydroxynaphtalene that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes. *Environmental Science & Technology*, 33, 896-901.
- Kumar, D., Yadav, R. S., Kanwall, M., Singh, A. K. & Rai, S. B. 2020. Synthesis Techniques and Applications of Perovskite Materials. In H. Tian (ed.), *Perovskite Materials, Devices and Integration*; London: IntechOpen, London.
- Le, T. X. H., Nguyen, T. V., Yacouba, Z. A., Zoungrana, L., Avril, F., Petit, E., Mendret, J., Bonniol, V., Bechelany, M., Lacour, S., Lesage, G. & Cretin, M. 2016. Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes: Toward an optimization of Electro-Fenton treatment. *Chemosphere*, 161, 308-318.
- Leroy, S., Blach, J. F., Huve, M., Leger, B., Kania, N., Henninot, J. F., Ponchel, A. & Saitzek, S. 2020. Photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of rhodamine B by nano-sized La₂Ti₂O₇ oxides synthesized with sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 401, 112767.
- Li, F., Yu, K., Lou, L.-L., Su, Z. & Liu, S. 2010. Theoretical and experimental study of La/Ni co-doped SrTiO₃ photocatalyst. *Materials Science and Engineering: B*, 172, 136-141.
- Li, Z., Qi, W., Feng, Y., Liu, Y., Ebrahim, S. & Long, J. 2019a. Degradation mechanisms of oxytetracycline in the environment. *Journal of Integrative Agriculture*, 18 (9), 1953-1960.
- Li, W., Yang, F., Xiong, P., Jia, Y., Liu, J., Yan, X. & Chen, X. 2019b. Effect of Bi-doping on the electrocatalytic properties of LaFeO₃ powders prepared by sol-gel method. *Journal of Materials Science*, 54, 7460-7468.

- Liang, F., Zhang, Y.-H., He, B., Yang, J., Shi, Q. & Shi, F.-N. 2022. Enhanced photocatalytic degradation of imidacloprid and RhB by the precursor derived $\text{Bi}_{12.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19.35}$ under different pH value. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 164, 110638.
- Lin, N., Gong, Y., Wang, R., Wang, Y. & Zhang, X. 2022. Critical review of perovskite-based materials in advanced oxidation system for wastewater treatment: Design, applications and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127637.
- Liu, P., Nisar, J., Pathak, B. & Ahuja, R. 2013. Cationic-anionic mediated charge compensation on $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ for visible light photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 17150-17157.
- Liu, J., Deng, H., Cao, H., Zhai, X., Tao, J., Sun, L., Yang, P. & Chu, J. 2014. Influence of rare-earth elements doping on structure and optical properties of BiFeO_3 thin films fabricated by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 307, 543-547.
- López-Serna, R., Petrovic, M. & Barceló, D. 2011. Development of a fast instrumental method for the analysis of pharmaceuticals in environmental and wastewaters based on ultra high performance liquid chromatography (UHPLC)-tandem mass spectrometry (MS/MS). *Chemosphere*, 85, 1390-1399.
- Lu, L., Lv, M., Wang, D., Liu, G. & Xu, X. 2017. Efficient photocatalytic hydrogen production over solid solutions $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 412-419.
- Luo, W., Zhu, L., Wang, N., Tang, H., Cao, M. & She, Y. 2010. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO_3 as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. *Environmental Science & Technology*, 44, 1786-1791.
- Magalhães, F., Moura, F. C. C., Ardisson, J. D. & Lago, R. M. 2008. $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and $\text{LaMn}_{0.1-x}\text{Fe}_{0.90}\text{Mo}_x\text{O}_3$ Perovskites: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in H_2O_2 Reactions. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, 11, 307-312.
- Mao, J., Quan, X., Wang, J., Gao, C., Chen, S., Yu, H. & Zhang, Y. 2018. Enhanced heterogeneous Fenton-like activity by Cu-doped BiFeO_3 perovskite for degradation of organic pollutants. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12(6): 10.
- Marina, O. A., Canfield, N. L. & Stevenson, J. W. 2002. Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics*, 149, 21-28.
- Martínez-Huitle, C. A. & Brillas, E. 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, 105-145.

- Molin, S., Lewandowska-Iwaniak, W., Kusz, B., Gazda, M. & Jasinski, P. 2012. Structural and electrical properties of $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ materials for SOFC cathodes. *Journal of Electroceramics*, 28, 80-87.
- Mount, D. R., Gulley, D. D., Hockett, J. R., Garrison, T. D. & Evans, J. M. 1997. Statistical models to predict the toxicity of mayor ions to *ceriodaphnia dubia*, *daphnia magna* and *pimephales promelas* (fathead minnows). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 2009-2019.
- Muthirulan, P., Devi, C. N. & Sundaram, M. M. 2014a. TiO_2 wrapped graphene as a high performance photocatalyst for acid orange 7 dye degradation under solar/UV light irradiations. *Ceramics International*, 40, 5945-5957.
- Muthirulan, P., Nirmala Devi, C. & Meenakshi Sundaram, M. 2014b. A green approach to the fabrication of titania–graphene nanocomposites: Insights relevant to efficient photodegradation of Acid Orange 7 dye under solar irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25, 219-230.
- Naeimi, H. & Rahmatinejad, S. 2019. LaFeO_3 perovskite nanoparticles as high-performance reusable catalyst for convenient synthesis of α -amido ketones under mild conditions. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 3705-3721.
- Náfrádi, M., Hlogyik, T., Farkas, L. & Alapi, T. 2021. Comparison of the heterogeneous photocatalysis of imidacloprid and thiacloprid – reaction mechanism, ecotoxicity, and the effect of matrices. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106684.
- Nie, Y., Zhang, L., Li, Y. Y. & Hu, C. 2015. Enhanced Fenton-like degradation of refractory organic compounds by surface complex formation of LaFeO_3 and H_2O_2 . *Journal of Hazardous Materials*, 294, 195-200.
- Nunes, M. J., Lopes, A., Pacheco, M. J. & Ciriaco, L. 2017. Preparation, characterization and environmental applications of $\text{Sr}_{1-x}(\text{La,Bi})_x\text{TiO}_3$ perovskites immobilized on Ni-foam: photodegradation of the Acid Orange 7. *Environmental Science Pollution Research*, 24, 11102-11110.
- Nunes, M. J., Lopes, A., Pacheco, M. J., Ciriaco, L. & Fiadeiro, P. T. 2020. Photocatalytic degradation of the AO7 under visible light with Bi-doped SrTiO_3 . In: *Textiles, Identity and Innovation: In Touch*; London: CRC Press, 349-355.
- Nunes, M. J., Lopes, A., Pacheco, M. J. & Ciriaco, L. 2022. Visible-light-driven AO7 photocatalytic degradation and toxicity removal at Bi-doped SrTiO_3 . *Materials*, 15, 2465.
- Nunes, M.J., Lopes, A., Pacheco, M.J., Carbajo, J., Silveira, J. E., Zazo, J. A., Casas, J. A., Fernandes, A. & Ciriaco, L. (em publicação). 2023. Heterogeneous Fenton-like degradation of oxytetracycline by Ti-doped SrFeO_3 . In: *Synthesis and Applications in Chemistry and Materials*. World Scientific.

OCDE. 2004. Test No. 202: *Daphnia* sp Acute Immobilisation Test, OECD Guidelines for testing of Chemicals, Section 2. Paris: OECD Publishing.

O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M. & Delée, W. 1999. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 74, 1009-1018.

Pacheco, M. J., Ciriaco, M. L. F., Lopes, A., Gonçalves, I. C., Nunes, M. R. & Pereira, M. I. 2006. Electrodegradation of azo dyes using the oxide $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as anode material. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24, 273-282.

Pacheco, M. J., Regalado, F., Santos, D., Ciriaco, L. & Lopes, A. 2014. Synthesis and environmental applications of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ solid solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 161, H474-H480.

Pan, K., Yang, C., Hu, J., Yang, W., Liu, B., Yang, J., Liang, S., Xiao, K. & Hou, H. 2020. Oxygen vacancy mediated surface charge redistribution of Cu-substituted LaFeO_3 for degradation of bisphenol A by efficient decomposition of H_2O_2 . *Journal of Hazardous Materials*, 389, 122072.

Pelosato, R., Bolognino, I., Fontana, F. & Sora, I. N. 2022. Applications of Heterogeneous Photocatalysis to the Degradation of Oxytetracycline in Water: A Review. *Molecules*, 27, 2743.

Périllat-Merceroz, C., Roussel, P., Huvé, M., Capoen, E., Vannier, R.-N. & Gauthier, G. 2013. New insights on the structure and reducibility of 3D versus 2D La/Sr titanates for SOFC anodes. *Solid State Ionics*, 247-248, 76-85.

Ponraj, C., Kumar, P. S., Sarkar, S., Krishnamoorthi, C., Manikandan, N., Vinitha, G. & Daniel, J. 2022. Enhanced visible light photocatalytic activity of magnetic cobalt doped BiFeO_3 . *Surfaces and Interfaces*, 31, 102050.

Rawat, D., Mishra, V. & Sharma, R. S. 2016. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. *Chemosphere*, 155, 591-605.

Rawat, D., Sharma, R. S., Karmakar, S., Arora, L. S. & Mishra, V. 2018. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 528-537.

Rodrigues, A., Pereira, J., Ciriaco, L., Lopes, A. & Pacheco, M. J. 2014. Environmental Application of the $\text{BaPb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ Perovskite: Guaiacol Electrodegradation. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 32, 243-252.

Rodrigues, A. S., Ciriaco, L., Pacheco, M. J. & Lopes, A. 2020a. AO7 photoelectrocatalytic degradation at $\text{TiO}_2\text{NT}/\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$. In: Textiles, Identity and Innovation: In Touch; London: CRC Press, 343-348.

- Rodrigues, A. S., Jorge, M. E. M., Ciriaco, L., Pacheco, M. J. & Lopes, A. 2020b. Perovskites (La,Ba)(Fe,Ti)O₃: AO7 photocatalysis under visible light. *Reviews on Advanced Materials Science*, 59, 151-159.
- Rojas-Cervantes, M. & Castillejos, E. 2019. Perovskites as catalysts in advanced oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Catalysts*, 9, 230.
- Rothschild, A., Menesklou, 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, 3651-3659.
- Rózsa, G., Náfrádi, M., Alapi, T., Schrantz, K., Szabó, L., Wojnárovits, L., Takács, E. & Tungler, A. 2019. Photocatalytic, photolytic and radiolytic elimination of imidacloprid from aqueous solution: Reaction mechanism, efficiency and economic considerations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 250, 429-439.
- Rusevova, K., Köferstein, R., Rosell, M., Richnow, H. H., Kopinke, F.-D. & Georgi, A. 2014. LaFeO₃ and BiFeO₃ perovskites as nanocatalysts for contaminant degradation in heterogeneous Fenton-like reactions. *Chemical Engineering Journal*, 239, 322-331.
- Sahni, M., Kumar, S., Chauhan, S., Singh, M., Pandit, S., Chandra Sati, P., Kumar, M., Kumar, A. & Kumar, N. 2022. Structural, optical and photocatalytic properties of Ni doped BiFeO₃ nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 49, 3015-3021.
- Shannon, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, 751-767.
- Silveira, C., Lopes, M. E., Nunes, M. R. & Jorge, M. E. M. 2010. Synthesis and electrical properties of nanocrystalline Ca_{1-x}Eu_xMnO_{3±δ} (0.1≤x≤0.4) powders prepared at low temperature using citrate gel method. *Solid State Ionics*, 180, 1702-1709.
- Simsek, E. B., Tuna, O. & Balta, Z. 2020. Construction of stable perovskite-type LaFeO₃ particles on polymeric resin with boosted photocatalytic Fenton-like decaffeination under solar irradiation. *Separation and Purification Technology*, 237, 116384.
- Soares, C. O., Carvalho, M. D., Melo Jorge, M. E., Gomes, A., Silva, R. A., Rangel, C. M. & Da Silva Pereira, M. I. 2012. High surface area LaNiO₃ electrodes for oxygen electrocatalysis in alkaline media. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42, 325-332.
- Solís, M., Solís, A., Pérez, H.I., Manjarrez, N. & Flores, M. 2012. Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry*, 47(12): 1723-1748

- Soltani, T. & Entezari, M. H. 2013. Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 223, 145-154.
- Song, Z., Wang, N., Zhu, L., Huang, A., Zhao, X. & Tang, H. 2012. Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, 198-199, 379-387.
- Srilakshmi, C., Saraf, R. & Shivakumara, C. 2015. Effective degradation of aqueous nitrobenzene using the $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ photocatalyst under UV illumination and its kinetics and mechanistic studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 7800-7810.
- Stylidi, M., Kondarides, D. I. & Verykios, X. E. 2003. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 271-286.
- Stylidi, M., Kondarides, D. I. & Verykios, X. E. 2004. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 189-201.
- Tang, J., Huang, X., Huang, X., Xiang, L. & Wang, Q. 2012. Photocatalytic degradation of imidacloprid in aqueous suspension of TiO_2 supported on H-ZSM-5. *Environmental Earth Sciences*, 66, 441-445.
- Taran, O. P., Ayusheev, A. B., Ogorodnikova, O. L., Prosvirin, I. P., Isupova, L. A. & Parmon, V. N. 2016. Perovskite-like catalysts LaBO_3 (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for wet peroxide oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 86-93.
- Thirumalairajan, S., Girija, K., Ganesh, I., Mangalaraj, D., Viswanathan, C., Balamurugan, A. & Ponpandian, N. 2012. Controlled synthesis of perovskite LaFeO_3 microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 209, 420-428.
- Tijare, S. N., Joshi, M. V., Padole, P. S., Mangrulkar, P. A., Rayalu, S. S. & Labhsetwar, N. K. 2012. Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO_3 perovskite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 10451-10456.
- Tonda, S., Kumar, S., Anjaneyulu, O. & Shanker, V. 2014. Synthesis of Cr and La-codoped SrTiO_3 nanoparticles for enhanced photocatalytic performance under sunlight irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 23819-28.
- Topal, M., Senel, G. U., Obek, E. & Topal, E. I. A. 2016. Investigation of relationships between removals of tetracycline and degradation products and physicochemical parameters in municipal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Management*, 173, 1-9.

- Tummino, M. L., Laurenti, E., Deganello, F., Bianco Prevot, A. & Magnacca, G. 2017. Revisiting the catalytic activity of a doped SrFeO_3 for water pollutants removal: Effect of light and temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 174-181.
- Wagner, P., Wackers, G., Cardinaletti, I., Manca, J. & Vanacken. 2017. From colossal magnetoresistance to solar cells: An overview on 66 years of research into perovskites. *Physica Status Solidi A*, 9, 1700394.
- Wang, C. H., Chen, C. L. & Weng, H. S. 2004. Surface properties and catalytic performance of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides for methane combustion. *Chemosphere*, 57, 1131-8.
- Wang, N., Kong, D. & He, H. 2011. Solvothermal synthesis of strontium titanate nanocrystallines from metatitanic acid and photocatalytic activities. *Powder Technology*, 207, 470-473.
- Wang, L., Ma, W., Fang, Y., Zhang, Y., Jia, M., Li, R. & Huang, Y. 2013. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Synthesized by high temperature solid phase method and it's visible catalytic activity. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 547-558.
- Wang, W., Tade, M. O. & Shao, Z. P. 2015. Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chemical Society Reviews*, 44, 5371-5408.
- Wang, Y., Ma, W., Song, Y., Chen, J., Xu, J., Wang, D. & Mao, Z. 2021. Enhanced photocatalytic performance of SrTiO_3 powder induced by europium dopants. *Journal of Rare Earths*, 39, 541-547.
- Wei, K., Faraj, Y., Yao, G., Xie, R. & Lai, B. 2021. Strategies for improving perovskite photocatalysts reactivity for organic pollutants degradation: A review on recent progress. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128783.
- West, A. W. 2014. Solid State Chemistry and its Applications. 2nd edn. Chichester: John Wiley & Sons.
- World Health Organization. 2014. Antimicrobial resistance: global report on surveillance. *World Health Organization*
- Wu, Y., Xing, M., Tian, B., Zhang, J. & Chen, F. 2010. Preparation of nitrogen and fluorine co-doped mesoporous TiO_2 microsphere and photodegradation of acid orange 7 under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 162, 710-717.
- Wu, G., Li, P., Xu, D., Luo, B., Hong, Y., Shi, W. & Liu, C. 2015. Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Mn-doped SrTiO_3 nanocubes. *Applied Surface Science*, 333, 39-47.

Wu, J., Qin, N., Lin, E. Z., Yuan, B. W., Kang, Z. H. & Bao, D. H. 2019. Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ decussated nanoplates with enhanced piezocatalytic activity. *Nanoscale*, 11, 21128-21136.

Wyszecki, G. W., & Stiles, W. S. 1982. Color Science: Concepts, and Methods, Quantitative Data Formulae. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons

Xu, K., Yang, X., Ruan, L., Qi, S., Liu, J., Liu, K., Pan, S., Feng, G., Dai, Z., Yang, X., Li, R. & Feng, J. 2020. Superior Adsorption and Photocatalytic Degradation Capability of Mesoporous $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for Removal of Oxytetracycline. *Catalysts*, 10, 301.

Xuan, R., Arisi, L., Wang, Q., Yates, S. R. & Biswas, K. C. 2010. Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 45, 73-81.

Yao, W. F., Xu, X. H., Wang, H., Zhou, J. T., Yang, X. N., Zhang, Y., Shang, S. X. & Huang, B. B. 2004. Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate. *Applied Catalysis B-Environmental*, 52, 109-116.

Yun, J., Guo, D., Chen, Y. & Zhang, Z. 2016. The effect of La doping concentration on optical and electrical properties of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin film fabricated by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 600, 1-5.

Zabar, R., Komel, T., Fabjan, J., Kralj, M. B. & Trebse, P. 2012. Photocatalytic degradation with immobilised TiO_2 of three selected neonicotinoid insecticides: imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin. *Chemosphere*, 89, 293-301.

Zeshan, M., Bhatti, I. A., Mohsin, M., Iqbal, M., Amjed, N., Nisar, J., Almasoud, N. & Alomar, T. S. 2022. Remediation of pesticides using TiO_2 based photocatalytic strategies: A review. *Chemosphere*, 300, 134525.

Zhang, H., Lü, M., Liu, S., Wang, L., Xiu, Z., Zhou, Y., Qiu, Z., Zhang, A. & Ma, Q. 2009. Preparation and photocatalytic property of perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films. *Materials Chemistry and Physics*, 114, 716-721.

Zhang, L., Nie, Y., Hu, C. & Qu, J. 2012. Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO_3 perovskite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 418-424.

Zhang, G.-F., Cao, M., Hao, H. & Liu, H. 2013. Energy Storage Characteristics in $\text{Sr}_{(1-1.5x)}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ Ceramics. *Ferroelectrics*, 447, 86-94.

Zhang, L., Tan, P. Y., Chow, C. L., Lim, C. K., Tan, O. K., Tse, M. S. & Sze, C. C. 2014a. Antibacterial activities of mechanochemically synthesized perovskite strontium titanate ferrite metal oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 456, 169-175.

Zhang, Q., Jia, A., Wan, Y., Liu, H., Wang, K., Peng, H., Dong, Z. & Hu, J. 2014b. Occurrences of Three Classes of Antibiotics in a Natural River Basin: Association with Antibiotic-Resistant *Escherichia coli*. *Environmental Science & Technology*, 48 (24), 14317-14325.

Zhang, H., Wang, Y. & Zhai, C. 2022. Construction of a novel p-n heterojunction CdS QDs/LaMnO₃ composite for photodegradation of oxytetracycline. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 144, 106568.

Zhao, H. Z., Sun, Y., Xu, L. N. & Ni, J. R. 2010. Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: removal mechanisms and dye degradation pathway. *Chemosphere*, 78, 46-51.

Zhao, H. Y., Cao, J. L., Lv, H. L., Wang, Y. B. & Zhao, G. H. 2013. 3D nano-scale perovskite-based composite as Fenton-like system for efficient oxidative degradation of ketoprofen. *Catalysis Communications*, 41, 87-90.

Zhao, W., Wang, H., Feng, X., Jiang, W., Zhao, D. & Li, J. 2015. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of Bi₄Ti₃O₁₂/SrTiO₃ composite micro-platelets. *Materials Research Bulletin*, 70, 179-183.

Zhu, A., Zhao, Q., Li, X. & Shi, Y. 2014. BiFeO₃/TiO₂ nanotube arrays composite electrode: construction, characterization, and enhanced photoelectrochemical properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 671-9.

Apêndice I

Resultados das indexações dos picos de difração das famílias (Sr,La,Bi)(Ti,Fe)O₃

Tabela I.1 – Resultados da indexação dos picos do difratograma da amostra SrTiO₃ com base numa simetria cúbica

(h k l)	2 θ (obs) / °	2 θ (calc) / °	$\Delta 2\theta$ / °	I _{rel} (obs) / %
(1 0 0)	22,500	22,694	-0,194	4,2
(1 1 0)	32,150	32,312	-0,162	100,0
(1 1 1)	39,750	39,850	-0,100	20,8
(2 0 0)	46,250	46,346	-0,096	38,9
(2 1 0)	52,100	52,202	-0,102	2,3
(2 1 1)	57,600	57,625	-0,025	27,1
(2 2 0)	67,650	67,629	0,021	15,4
(3 0 0)	72,350	72,351	-0,001	1,5
(3 1 0)	77,000	76,953	0,047	9,9
(3 1 1)	81,550	81,470	0,080	3,4
(2 2 2)	86,050	85,934	0,116	4,1

Tabela I.2 – Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra SrFeO₃ com base numa simetria cúbica

(h k l)	2 θ (obs) / °	2 θ (calc) / °	$\Delta 2\theta$ / °	I _{rel} (obs) / %
(1 0 0)	22,850	22,978	-0,128	2,2
(1 1 0)	32,650	32,722	-0,072	100,0
(1 1 1)	40,350	40,363	-0,013	12,6
(2 0 0)	46,900	46,952	-0,052	18,0
(2 1 1)	58,450	58,404	0,046	27,8
(2 2 0)	68,650	68,578	0,072	13,4

Tabela I.3 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra La₂Ti₂O₇ com base numa simetria monoclinica

(h k l)	2 θ (obs) / °	2 θ (calc) / °	$\Delta 2\theta$ / °	I _{rel} (obs) / %
(1 1 0)	17,150	17,321	-0,171	8,2
(-2 1 0)	20,900	21,045	-0,145	35,7
(0 0 2)	22,750	22,906	-0,156	10,7
(3 1 0)	26,100	26,141	-0,041	13,8
(4 0 0)	27,500	27,612	-0,112	41,3
(-1 1 2)	27,900	28,002	-0,102	29,3
(2 0 2)	28,450	28,550	-0,100	11,9
(-2 1 2)	29,600	29,691	-0,091	100,0
(4 1 0)	32,000	32,018	-0,018	50,3
(2 1 2)	32,750	32,841	-0,091	55,2
(3 0 2)	33,250	33,314	-0,064	21,4
(-1 2 2)	39,800	39,803	-0,003	21,9
(-2 2 2)	41,050	41,059	-0,009	6,5
(6 0 0)	41,900	41,948	-0,048	6,6
(-5 1 2)	42,200	42,215	-0,015	14,1
(-4 2 0)	42,800	42,845	-0,045	27,1
(-3 2 2)	43,500	43,484	0,016	17,7
(-6 0 2)	45,050	44,952	0,098	8,0
(-1 0 4)	46,250	46,233	0,017	29,9

(-4 2 2)	46,950	46,931	0,019	18,7
(5 2 0)	48,000	48,000	0,000	29,5
(1 1 4)	51,350	51,321	0,029	13,8
(6 2 0)	53,850	53,784	0,066	8,0
(6 1 2)	54,300	54,278	0,022	6,4
(3 0 4)	54,800	54,711	0,089	19,8
(1 3 2)	55,800	55,747	0,053	12,7
(-1 2 4)	57,450	57,397	0,053	22,6
(2 3 2)	57,750	57,700	0,050	17,0
(-8 1 0)	59,600	59,588	0,012	6,5
(7 1 2)	61,100	61,041	0,059	7,1

Tabela I.4 – Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra LaFeO₃ com base numa simetria ortorrômbica

(h k l)	2 θ (obs) / °	2 θ (calc) / °	$\Delta 2\theta$ / °	I _{rel} (obs) / %
(1 1 0)	22,500	22,580	-0,080	13,4
(0 0 2)		22,573	-0,073	
(1 1 1)	25,200	25,285	-0,085	2,9
(1 1 2)	32,100	32,142	-0,042	100,0
(2 0 0)		32,166	-0,066	
(2 0 2)	39,600	39,655	-0,055	17,9
(0 2 2)		39,623	-0,023	
(2 2 0)	46,050	46,102	-0,052	30,8
(0 0 4)		46,087	-0,037	
(0 2 3)	47,550	47,585	-0,035	4,4
(2 2 1)		47,606	-0,056	
(2 2 2)	51,900	51,919	-0,019	6,4
(1 1 4)		51,909	-0,009	
(1 3 1)	53,250	53,278	-0,028	3,5
(3 1 2)	57,300	57,333	-0,033	37,8
(2 0 4)		57,312	-0,012	
(1 1 5)	63,550	63,606	-0,056	2,2
(1 3 3)		63,595	-0,045	
(2 2 4)	67,250	67,236	0,014	14,8
(0 4 0)		67,202	0,048	
(4 0 2)	72,000	71,976	0,024	3,8
(3 1 4)		71,945	0,055	
(3 3 2)	76,550	76,497	0,053	11,4
(1 1 6)		76,476	0,074	
(2 2 5)	77,600	77,610	-0,010	3,0
(2 4 1)		77,594	0,006	
(0 4 4)	85,400	85,351	0,049	2,8
(4 0 4)	85,500	85,435	0,065	3,4

Tabela I.5 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra Bi₄Ti₃O₁₂ com base numa simetria ortorrômbica

(h k l)	2 θ (obs) / °	2 θ (calc) / °	$\Delta 2\theta$ / °	I _{rel} (obs) / %
(0 0 8)	21,350	21,594	-0,244	5,4
(1 1 1)	23,050	23,268	-0,218	18,3
(1 1 5)	26,750	26,830	-0,080	5,5
(1 1 7)	29,850	29,999	-0,149	100,0
(0 2 0)	32,750	32,805	-0,055	30,2
(0 2 6)	36,700	36,770	-0,070	6,7
(0 0 14)	38,150	38,273	-0,123	13,4
(0 2 8)	39,600	39,616	-0,016	16,6
(1 1 13)	42,600	42,740	-0,140	4,2
(2 2 0)	47,150	47,230	-0,080	25,1
(1 1 15)	47,600	47,698	-0,098	11,7
(2 2 4)	48,550	48,584	-0,034	3,4
(2 2 6)	50,150	50,239	-0,089	4,5
(2 0 14)	51,300	51,420	-0,120	20,1
(2 2 8)	52,450	52,492	-0,042	6,1

(1 3 1)	53,150	53,151	-0,001	7,3
(3 1 1)	53,450	53,434	0,016	6,1
(1 3 7)	56,850	56,834	0,016	21,3
(3 1 7)	57,050	57,104	-0,054	23,0
(1 1 19)	58,400	58,406	-0,006	4,7
(2 2 12)	58,500	58,590	-0,090	4,3
(0 0 22)	61,900	62,014	-0,114	3,5
(1 3 11)		62,088	-0,188	
(3 1 11)	62,350	62,344	0,006	11,5
(2 2 14)		62,346	0,004	
(1 1 21)	64,150	64,140	0,010	9,5
(3 1 13)	65,750	65,699	0,051	2,8
(0 4 0)	68,850	68,772	0,078	3,5
(4 0 0)	69,300	69,258	0,042	7,1
(1 3 15)		69,264	0,036	
(0 4 6)	71,200	71,180	0,020	2,9
(2 2 18)		71,109	0,091	
(0 2 22)	71,950	71,955	-0,005	3,3
(2 0 22)	72,150	72,074	0,076	3,9
(3 3 7)	77,150	77,047	0,103	6,0
(2 4 0)	78,500	78,427	0,073	4,9
(3 1 19)		78,406	0,094	
(4 2 0)	78,700	78,774	-0,074	4,7
(4 2 2)	79,050	79,030	0,020	3,7
(2 2 22)	81,550	81,471	0,079	4,3
(0 4 14)		81,538	0,012	
(4 0 14)	82,050	81,997	0,053	3,5
(1 1 27)	83,250	83,088	0,162	4,3
(1 3 21)	83,350	83,269	0,081	4,6
(3 1 21)	83,450	83,497	-0,047	5,5

Tabela I.6 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra BiFeO₃ com base numa simetria romboédrica

(h k l)	2 θ (obs) / °	2 θ (calc) / °	$\Delta 2\theta$ / °	I _{rel} (obs) / %
(0 1 2)	22,150	22,352	-0,202	79,8
(1 0 4)	31,500	31,645	-0,145	78,7
(1 1 0)	31,800	31,989	-0,189	100,0
(0 0 6)	38,650	38,799	-0,149	14,2
(2 0 2)	39,250	39,374	-0,124	28,7
(0 2 4)	45,500	45,616	-0,116	35,3
(1 1 6)	51,100	51,134	-0,034	50,8
(1 2 2)	51,500	51,599	-0,099	17,9
(0 1 8)	56,100	56,143	-0,043	21,1
(2 1 4)	56,750	56,796	-0,046	38,0
(3 0 0)	56,900	57,013	-0,113	40,3
(2 0 8)	66,100	66,092	0,008	9,0
(2 2 0)	66,850	66,884	-0,034	18,3
(1 0 10)	70,400	70,338	0,062	9,7
(1 3 1)		70,376	0,024	
(0 3 6)	71,100	71,107	-0,007	11,8
(3 1 2)	71,450	71,490	-0,040	10,9
(1 2 8)	75,350	75,320	0,030	10,8
(1 3 4)	75,850	75,882	-0,032	17,7
(2 2 6)	80,150	80,099	0,051	8,0
(0 4 2)	80,500	80,467	0,033	8,5
(4 0 4)	84,800	84,718	0,082	8,3
(2 1 10)	88,250	88,122	0,128	12,3
(3 2 1)		88,158	0,092	
(2 3 2)	89,300	89,211	0,089	5,7

Tabela I.7 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_3$ com base numa simetria cúbica

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

Tabela I.8 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{TiO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,600	22,749	-0,149	5,5
(1 1 0)	32,250	32,391	-0,141	100,0
(1 1 1)	39,800	39,949	-0,149	24,6
(2 0 0)	46,350	46,463	-0,113	50,3
(2 1 0)	52,300	52,336	-0,036	4,8
(2 1 1)	57,750	57,776	-0,026	46,3
(2 2 0)	67,750	67,812	-0,062	27,5
(3 0 0)	72,500	72,552	-0,052	4,1
(3 1 0)	77,350	77,170	0,180	21,7
(3 1 1)	81,750	81,706	0,044	10,7
(2 2 2)	86,300	86,189	0,111	10,8

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

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,650	22,765	-0,115	4,2
(1 1 0)	32,350	32,414	-0,064	100,0
(1 1 1)	39,900	39,978	-0,078	25,6
(2 0 0)	46,400	46,497	-0,097	47,0
(2 1 0)	52,300	52,375	-0,075	4,5
(2 1 1)	57,800	57,819	-0,019	41,5
(2 2 0)	67,900	67,865	0,035	22,8
(3 0 0)	72,700	72,609	0,091	3,0
(3 1 0)	77,300	77,233	0,067	17,1
(3 1 1)	81,750	81,773	-0,023	6,6
(2 2 2)	86,300	86,262	0,038	7,8

Tabela I.10 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,750	22,783	-0,033	4,9
(1 1 0)	32,400	32,440	-0,040	100,0
(1 1 1)	40,000	40,010	-0,010	26,5
(2 0 0)	46,500	46,535	-0,035	46,5
(2 1 0)	52,400	52,418	-0,018	4,2
(2 1 1)	57,850	57,868	-0,018	39,3
(2 2 0)	67,900	67,925	-0,025	20,6
(3 0 0)	72,650	72,674	-0,024	2,7
(3 1 0)	77,300	77,304	-0,004	13,7
(3 1 1)	81,900	81,850	0,050	5,0
(2 2 2)	86,400	86,346	0,054	7,2

Tabela I.11 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,650	22,883	-0,233	2,9
(1 1 0)	32,450	32,584	-0,134	100,0
(1 1 1)	40,100	40,190	-0,090	15,8
(2 0 0)	46,650	46,748	-0,098	24,6
(2 1 1)	58,200	58,142	0,058	29,4
(2 2 0)	68,450	68,259	0,191	15,3

Tabela I.12 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,900	22,956	-0,056	2,4
(1 1 0)	32,650	32,690	-0,040	100,0
(1 1 1)	40,300	40,323	-0,023	14,2
(2 0 0)	46,900	46,905	-0,005	27,5
(2 1 1)	58,350	58,344	0,006	27,0
(2 2 0)	68,550	68,505	0,045	13,2

Tabela I.13 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,97}\text{Bi}_{0,03}\text{TiO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,600	22,723	-0,123	12,8
(1 1 0)	32,300	32,353	-0,053	100,0
(1 1 1)	39,850	39,901	-0,051	20,5
(2 0 0)	46,400	46,407	-0,007	34,2
(2 1 0)	52,300	52,272	0,028	4,6
(2 1 1)	57,700	57,703	-0,003	23,5
(2 2 0)	67,700	67,724	-0,024	13,2
(3 1 0)	77,100	77,066	0,034	7,6
(3 1 1)	81,600	81,592	0,008	4,2
(2 2 2)	86,100	86,066	0,034	4,3

Tabela I.14 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{TiO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,500	22,688	-0,188	13,7
(1 1 0)	32,150	32,302	-0,152	100,0
(1 1 1)	39,700	39,838	-0,138	22,1
(2 0 0)	46,250	46,332	-0,082	33,6
(2 1 0)	52,100	52,186	-0,086	4,9
(2 1 1)	57,550	57,607	-0,057	22,5
(2 2 0)	67,600	67,607	-0,007	12,6
(3 1 0)	76,950	76,927	0,023	7,3
(3 1 1)	81,600	81,441	0,159	4,0
(2 2 2)	86,000	85,903	0,097	4,3

Tabela I.15 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,93}\text{Bi}_{0,07}\text{TiO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,700	22,726	-0,026	10,5
(1 1 0)	32,300	32,357	-0,057	100,0
(1 1 1)	39,850	39,906	-0,056	24,6
(2 0 0)	46,350	46,413	-0,063	33,3
(2 1 0)	52,250	52,278	-0,028	4,8
(2 1 1)	57,700	57,711	-0,011	23,4
(2 2 0)	67,750	67,733	0,017	12,2
(3 1 0)	77,100	77,077	0,023	7,6

(3 1 1)	81,650	81,604	0,046	3,9
(2 2 2)	86,100	86,079	0,021	4,2

Tabela I.16 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,550	22,716	-0,166	5,1
(1 1 0)	32,250	32,343	-0,093	100,0
(1 1 1)	39,850	39,889	-0,039	21,6
(2 0 0)	46,350	46,392	-0,042	37,6
(2 1 0)	52,200	52,255	-0,055	2,9
(2 1 1)	57,650	57,685	-0,035	26,7
(2 2 0)	67,700	67,702	-0,002	15,5
(3 1 0)	77,100	77,039	0,061	9,3
(3 1 1)	81,600	81,563	0,037	3,5
(2 2 2)	86,100	86,035	0,065	4,3

Tabela I.17 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,400	22,660	-0,260	9,4
(1 1 0)	32,100	32,263	-0,163	100,0
(1 1 1)	39,650	39,788	-0,138	24,2
(2 0 0)	46,200	46,273	-0,073	34,7
(2 1 0)	52,100	52,119	-0,019	5,7
(2 1 1)	57,450	57,532	-0,082	24,1
(2 2 0)	67,500	67,515	-0,015	13,1
(3 1 0)	76,900	76,818	0,082	9,2
(3 1 1)	81,400	81,324	0,076	4,0
(2 2 2)	85,900	85,776	0,124	5,1

Tabela I.18 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	23,050	22,700	0,350	12,8
(1 1 0)	32,150	32,320	-0,170	100,0
(1 1 1)	39,650	39,860	-0,210	27,7
(2 0 0)	46,250	46,358	-0,108	37,1
(2 1 0)	52,150	52,216	-0,066	6,0
(2 1 1)	57,600	57,641	-0,041	27,3
(2 2 0)	67,600	67,648	-0,048	14,8
(3 1 0)	77,000	76,976	0,024	10,7
(3 1 1)	81,650	81,495	0,155	4,7
(2 2 2)	86,000	85,961	0,039	4,7

Tabela I.19 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{FeO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,900	22,969	-0,069	3,4
(1 1 0)	32,650	32,708	-0,058	100,0
(1 1 1)	40,300	40,345	-0,045	15,7
(2 0 0)	46,850	46,931	-0,081	22,2
(2 1 1)	58,400	58,378	0,022	26,5
(2 2 0)	68,650	68,546	0,104	13,4

Tabela I.20 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,750	22,900	-0,150	5,1
(1 1 0)	32,550	32,608	-0,058	100,0
(1 1 1)	40,100	40,221	-0,121	18,1
(2 0 0)	46,850	46,784	0,066	23,7
(2 1 1)	58,200	58,189	0,011	39,5
(2 2 0)	68,400	68,316	0,084	14,0

Tabela I.21 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,550	22,713	-0,163	6,3
(1 1 0)	32,250	32,339	-0,089	100,0
(1 1 1)	39,800	39,884	-0,084	18,8
(2 0 0)	46,350	46,386	-0,036	31,6
(2 1 0)	52,200	52,248	-0,048	2,8
(2 1 1)	57,650	57,676	-0,026	24,2
(2 2 0)	67,700	67,691	0,009	12,3
(3 1 0)	77,050	77,027	0,023	7,2
(3 1 1)	81,600	81,550	0,050	2,7
(2 2 2)	86,100	86,021	0,079	3,4

Tabela I.22 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,500	22,736	-0,236	6,0
(1 1 0)	32,200	32,372	-0,172	100,0
(1 1 1)	39,750	39,925	-0,175	16,6
(2 0 0)	46,300	46,434	-0,134	29,2
(2 1 0)	52,250	52,303	-0,053	2,6
(2 1 1)	57,650	57,739	-0,089	21,1
(2 2 0)	67,800	67,767	0,033	10,7
(3 1 0)	77,250	77,117	0,133	6,2
(3 1 1)	81,650	81,647	0,003	2,7
(2 2 2)	86,300	86,126	0,174	3,3

Tabela I.23 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,500	22,781	-0,281	3,6
(1 1 0)	32,200	32,437	-0,237	100,0
(1 1 1)	39,800	40,006	-0,206	14,8
(2 0 0)	46,350	46,531	-0,181	30,0
(2 1 0)	52,300	52,414	-0,114	2,0
(2 1 1)	57,800	57,863	-0,063	23,0
(2 2 0)	67,900	67,918	-0,018	11,3
(3 1 0)	77,350	77,296	0,054	7,1
(3 1 1)	82,000	81,842	0,158	2,3
(2 2 2)	86,550	86,336	0,214	2,8

Tabela I.24 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{SrTi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,550	22,799	-0,249	3,8
(1 1 0)	32,350	32,462	-0,112	100,0
(1 1 1)	40,000	40,038	-0,038	14,6
(2 0 0)	46,550	46,568	-0,018	31,0

(2 1 1)	57,950	57,911	0,039	29,2
(2 2 0)	68,100	67,977	0,123	12,1

Tabela I.25 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{SrTi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,850	22,930	-0,080	2,6
(1 1 0)	32,600	32,652	-0,052	100,0
(1 1 1)	40,250	40,275	-0,025	17,3
(2 0 0)	46,850	46,848	0,002	28,7
(2 1 1)	58,300	58,271	0,029	31,1
(2 2 0)	68,450	68,416	0,034	13,5

Tabela I.26 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,600	22,711	-0,111	5,0
(1 1 0)	32,250	32,335	-0,085	100,0
(1 1 1)	39,800	39,879	-0,079	19,1
(2 0 0)	46,350	46,381	-0,031	33,9
(2 1 0)	52,200	52,242	-0,042	2,4
(2 1 1)	57,650	57,670	-0,020	25,5
(2 2 0)	67,700	67,683	0,017	13,4
(3 0 0)	72,400	72,410	-0,010	1,3
(3 1 0)	77,050	77,017	0,033	8,2
(3 1 1)	81,600	81,539	0,061	3,2
(2 2 2)	86,050	86,009	0,041	3,5

Tabela I.27 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com base numa simetria cúbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 0 0)	22,550	22,689	-0,139	7,2
(1 1 0)	32,150	32,304	-0,154	100,0
(1 1 1)	39,750	39,840	-0,090	20,6
(2 0 0)	46,250	46,334	-0,084	33,5
(2 1 0)	52,150	52,188	-0,038	2,8
(2 1 1)	57,550	57,610	-0,060	27,2
(2 2 0)	67,600	67,610	-0,010	13,5
(3 0 0)	72,400	72,331	0,069	1,4
(3 1 0)	76,950	76,930	0,020	7,9
(3 1 1)	81,500	81,446	0,054	3,1
(2 2 2)	86,000	85,908	0,092	3,2

Tabela I.28 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{La}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{FeO}_3$ com base numa simetria ortorrômbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 1 0)	22,250	22,521	-0,271	14,5
(0 0 2)		22,553	-0,303	
(1 1 2)	31,900	32,085	-0,185	100,0
(2 0 0)		32,059	-0,159	
(0 2 1)	33,850	34,072	-0,222	8,4
(2 0 2)	39,400	39,554	-0,154	45,1
(0 2 2)		39,559	-0,159	
(2 2 0)	45,900	45,977	-0,077	36,2
(0 0 4)		46,045	-0,145	
(0 2 3)	47,400	47,516	-0,116	12,9
(2 2 1)		47,481	-0,081	
(2 2 2)	51,750	51,795	-0,045	10,8
(1 1 4)		51,842	-0,092	

(1 3 1)	53,100	53,164	-0,064	10,2
(3 1 2)	57,200	57,162	0,038	43,1
(2 0 4)		57,208	-0,008	
(1 1 5)	63,750	63,528	0,222	16,0
(1 3 3)		63,476	0,274	
(2 2 4)	67,100	67,105	-0,005	16,7
(0 4 0)		67,058	0,042	
(1 4 0)	69,350	69,410	-0,060	10,4
(4 0 2)	71,800	71,728	0,072	10,4
(3 1 4)		71,770	0,030	
(3 3 2)	76,450	76,281	0,169	17,5
(1 1 6)		76,382	0,068	
(2 2 5)	77,500	77,469	0,031	14,1
(2 4 1)		77,398	0,102	

Tabela I.29 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$ com base numa simetria ortorrômbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 1 0)	22,350	22,569	-0,219	16,1
(0 0 2)		22,578	-0,228	
(1 1 2)	32,050	32,137	-0,087	100,0
(2 0 0)		32,136	-0,086	
(2 0 2)	39,500	39,633	-0,133	42,8
(0 2 2)		39,624	-0,124	
(2 2 0)	46,050	46,078	-0,028	35,2
(0 0 4)		46,097	-0,047	
(0 2 3)	47,500	47,588	-0,088	10,7
(2 2 1)		47,584	-0,084	
(2 2 2)	52,050	51,900	0,150	10,7
(1 1 4)		51,913	0,137	
(1 3 1)	53,200	53,270	-0,070	11,6
(3 1 2)	57,300	57,293	0,007	38,1
(2 0 4)		57,301	-0,001	
(2 2 4)	67,300	67,225	0,075	15,9
(0 4 0)		67,197	0,103	
(4 0 2)	71,950	71,911	0,039	9,0
(3 1 4)		71,915	0,035	
(3 3 2)	76,550	76,460	0,090	13,4
(1 1 6)		76,487	0,063	
(2 2 5)	77,550	77,603	-0,053	9,9
(2 4 1)		77,574	-0,024	

Tabela I.30 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{FeO}_3$ com base numa simetria ortorrômbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 1 0)	22,200	22,527	-0,327	11,7
(0 0 2)		22,518	-0,318	
(1 1 2)	31,900	32,064	-0,164	100,0
(2 0 0)		32,105	-0,205	
(2 0 2)	39,400	39,571	-0,171	20,2
(0 2 2)		39,513	-0,113	
(2 2 0)	45,900	45,989	-0,089	43,2
(0 0 4)		45,970	-0,070	
(0 2 3)	47,350	47,455	-0,105	7,4
(2 2 1)		47,489	-0,139	
(2 2 2)	51,700	51,790	-0,090	10,5
(1 1 4)		51,776	-0,076	
(1 3 1)	53,100	53,125	-0,025	11,6
(3 1 2)	57,200	57,207	-0,007	45,6
(2 0 4)		57,173	0,027	
(2 2 4)	67,150	67,056	0,094	18,2
(0 4 0)		66,991	0,159	

(4 0 2)	71,950	71,817	0,133	10,1
(3 1 4)		71,767	0,183	
(3 3 2)	76,400	76,288	0,112	16,3
(1 1 6)		76,260	0,140	

Tabela I.31 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{La}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{FeO}_3$ com base numa simetria romboédrica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(0 1 2)	22,200	22,403	-0,203	17,5
(1 0 4)	31,500	31,720	-0,220	26,0
(1 1 0)	31,850	32,062	-0,212	100,0
(0 0 6)	38,700	38,895	-0,195	4,3
(2 0 2)	39,350	39,466	-0,116	17,8
(0 2 4)	45,900	45,726	0,174	30,6
(1 1 6)	51,500	51,261	0,239	9,5
(1 2 2)	51,750	51,723	0,027	8,7
(0 1 8)	56,350	56,288	0,062	7,0
(3 0 0)	57,150	57,152	-0,002	41,0
(2 2 0)	67,100	67,052	0,048	15,1
(0 3 6)	71,550	71,294	0,256	4,8
(3 1 2)	71,850	71,675	0,175	4,6
(1 2 8)	75,450	75,524	-0,074	4,5
(1 3 4)	75,950	76,083	-0,133	6,2
(4 0 4)	84,800	84,952	-0,152	3,6

Tabela I.32 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{La}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}\text{FeO}_3$ com base numa simetria romboédrica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(0 1 2)	22,150	22,360	-0,210	52,5
(1 0 4)	31,500	31,661	-0,161	58,4
(1 1 0)	31,850	31,998	-0,148	100,0
(0 0 6)	38,750	38,824	-0,074	7,1
(2 0 2)	39,250	39,387	-0,137	28,0
(0 2 4)	45,550	45,634	-0,084	25,2
(1 1 6)	51,100	51,160	-0,060	20,9
(1 2 2)	51,500	51,614	-0,114	15,4
(0 1 8)	56,150	56,178	-0,028	10,9
(2 1 4)	56,750	56,817	-0,067	31,1
(3 0 0)	57,100	57,029	0,071	24,8
(2 0 8)	66,150	66,129	0,021	5,1
(2 2 0)	67,050	66,903	0,147	11,9
(1 0 10)	70,450	70,386	0,064	4,9
(1 3 1)		70,397	0,053	
(0 3 6)	71,200	71,138	0,062	6,6
(3 1 2)	71,400	71,513	-0,113	6,4
(1 2 8)	75,400	75,360	0,040	7,4
(1 3 4)	75,850	75,909	-0,059	9,9
(2 2 6)	80,150	80,133	0,017	4,4
(4 0 4)	84,800	84,749	0,051	4,3
(2 1 10)	88,250	88,176	0,074	4,2
(3 2 1)		88,186	0,064	

Tabela I.33 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{FeO}_3$ com base numa simetria romboédrica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(0 1 2)	22,250	22,382	-0,132	64,9
(1 0 4)	31,700	31,701	-0,001	65,3
(1 1 0)	31,950	32,020	-0,070	100,0
(0 0 6)	38,800	38,886	-0,086	10,4
(2 0 2)	39,350	39,418	-0,068	38,3
(0 2 4)	45,650	45,680	-0,030	44,1

(1 1 6)	51,200	51,225	-0,025	32,2
(1 2 2)	51,600	51,655	-0,055	19,5
(0 1 8)	56,250	56,267	-0,017	17,8
(2 1 4)	56,850	56,871	-0,021	44,9
(3 0 0)	57,000	57,071	-0,071	40,3
(2 0 8)	66,250	66,222	0,028	8,6
(2 2 0)	66,950	66,954	-0,004	12,1
(1 0 10)	70,550	70,505	0,045	7,9
(1 3 1)		70,452	0,098	
(0 3 6)	71,200	71,216	-0,016	9,1
(3 1 2)	71,550	71,571	-0,021	9,2
(1 2 8)	75,450	75,460	-0,010	11,7
(1 3 4)	76,000	75,980	0,020	17,3
(0 2 10)	79,550	79,537	0,013	4,7
(2 2 6)	80,200	80,220	-0,020	7,1
(0 4 2)	80,500	80,561	-0,061	6,6
(4 0 4)	84,850	84,829	0,021	6,2
(2 1 10)	88,350	88,312	0,038	7,8
(3 2 1)		88,262	0,088	
(2 3 2)		89,320	0,030	

Tabela I.34 - Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{La}_{0,05}\text{Bi}_{0,95}\text{FeO}_3$ com base numa simetria romboédrica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(0 1 2)	22,200	22,364	-0,164	65,0
(1 0 4)	31,550	31,673	-0,123	88,7
(1 1 0)	31,850	31,996	-0,146	100,0
(1 1 3)	37,450	37,553	-0,103	3,4
(0 0 6)	38,750	38,848	-0,098	11,4
(2 0 2)	39,250	39,387	-0,137	32,2
(0 2 4)	45,550	45,642	-0,092	43,3
(1 1 6)	51,100	51,178	-0,078	31,2
(1 2 2)	51,550	51,614	-0,064	20,0
(0 1 8)	56,150	56,211	-0,061	17,9
(2 1 4)	56,800	56,823	-0,023	41,9
(3 0 0)	56,950	57,026	-0,076	38,9
(2 0 8)	66,150	66,158	-0,008	9,0
(2 2 0)	66,850	66,899	-0,049	15,8
(1 0 10)	70,450	70,431	0,019	9,1
(1 3 1)		70,393	0,057	
(0 3 6)	71,150	71,151	-0,001	10,5
(3 1 2)	71,450	71,510	-0,060	8,5
(1 2 8)	75,450	75,386	0,064	10,3
(1 3 4)	75,900	75,912	-0,012	14,9
(0 2 10)	79,500	79,453	0,047	4,4
(2 2 6)	80,150	80,145	0,005	6,5
(0 4 2)	80,450	80,490	-0,040	5,9
(4 0 4)	84,800	84,751	0,049	6,8
(2 1 10)	88,350	88,217	0,133	7,9
(3 2 1)		88,181	0,169	
(2 3 2)		89,237	0,063	

Tabela I.35- Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{LaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ com base numa simetria monoclinica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(-2 1 0)	20,850	21,027	-0,177	25,3
(-3 1 1)	27,350	27,259	-0,091	36,7
(4 0 0)	27,450	27,530	-0,080	36,7
(-1 1 2)	27,850	27,997	-0,147	30,1
(2 0 2)	28,400	28,501	-0,101	12,1
(-2 1 2)	29,500	29,680	-0,180	86,3
(4 1 0)	31,950	31,952	-0,002	100,0

(2 1 2)	32,650	32,804	-0,154	56,1
(3 0 2)	33,150	33,243	-0,093	21,9
(-1 2 2)	39,750	39,813	-0,063	33,9
(-5 1 2)	42,150	42,150	0,000	17,0
(-4 2 0)	42,750	42,807	-0,057	30,5
(-3 2 2)	43,500	43,477	0,023	21,0
(-1 0 4)	46,200	46,204	-0,004	55,9
(-4 2 2)	46,950	46,907	0,043	23,5
(5 2 0)	48,000	47,936	0,064	31,9
(1 1 4)	51,350	51,279	0,071	19,5
(6 2 0)	53,800	53,693	0,107	11,8
(3 0 4)	54,750	54,625	0,125	24,7
(1 3 2)	55,800	55,764	0,036	15,4
(-1 2 4)	57,450	57,386	0,064	48,9
(2 3 2)	57,700	57,704	-0,004	38,5

Tabela I.36- Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{LaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ com base numa simetria monoclinica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(-2 1 0)	20,850	21,046	-0,196	14,4
(-3 1 1)	27,200	27,279	-0,079	8,9
(4 0 0)	27,500	27,568	-0,068	20,0
(-1 1 2)	27,800	28,002	-0,202	16,5
(2 0 2)	28,350	28,521	-0,171	11,3
(-2 1 2)	29,550	29,686	-0,136	42,2
(4 1 0)	32,050	31,990	0,060	100,0
(2 1 2)	32,700	32,827	-0,127	27,6
(3 0 2)	33,200	33,275	-0,075	11,0
(-1 2 2)	39,750	39,830	-0,080	27,3
(-5 1 2)	42,200	42,177	0,023	8,7
(-4 2 0)	42,850	42,848	0,002	15,7
(-3 2 2)	43,500	43,497	0,003	10,7
(-1 0 4)	46,250	46,203	0,047	40,3
(5 2 0)	46,950	46,934	0,016	12,0
(1 1 4)	48,000	47,987	0,013	15,6
(6 2 0)	51,350	51,293	0,057	9,3
(3 0 4)	53,900	53,755	0,145	7,3
(1 3 2)	54,750	54,659	0,091	11,7
(-1 2 4)	55,850	55,799	0,051	8,1
(2 3 2)	57,500	57,398	0,102	35,3

Tabela I.37- Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{LaTi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ com base numa simetria ortorrômbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 1 0)	22,400	22,617	-0,217	11,2
(0 0 2)		22,629	-0,229	
(1 1 2)	32,050	32,209	-0,159	100,0
(2 0 0)		32,161	-0,111	
(2 0 2)	39,650	39,685	-0,035	20,6
(0 2 2)		39,750	-0,100	
(2 2 0)	46,150	46,181	-0,031	34,0
(0 0 4)		46,206	-0,056	
(2 2 2)	51,950	52,019	-0,069	7,8
(1 1 4)		52,036	-0,086	
(3 1 2)	57,400	57,369	0,031	35,3
(2 0 4)		57,410	-0,010	
(2 2 4)	67,450	67,390	0,060	13,3
(0 4 0)		67,461	-0,011	
(3 3 2)	76,850	76,651	0,199	11,5
(1 1 6)		76,689	0,161	

Tabela I.38- Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra $\text{LaTi}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ com base numa simetria ortorrômbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(1 1 0)	22,300	22,575	-0,275	10,9
(0 0 2)		22,571	-0,271	
(1 1 2)	32,000	32,137	-0,137	100,0
(2 0 0)		32,132	-0,132	
(2 0 2)	39,550	39,625	-0,075	21,8
(0 2 2)		39,639	-0,089	
(2 2 0)	46,000	46,092	-0,092	39,9
(0 0 4)		46,083	-0,083	
(2 2 2)	51,850	51,909	-0,059	9,6
(1 1 4)		51,903	-0,053	
(3 1 2)	57,250	57,287	-0,037	45,8
(2 0 4)		57,286	-0,036	
(2 2 4)	67,300	67,225	0,075	18,3
(0 4 0)		67,250	0,050	
(4 0 2)	71,900	71,898	0,002	5,0
(3 1 4)		71,902	-0,002	
(3 3 2)	76,600	76,479	0,121	15,4
(1 1 6)		76,467	0,133	
(4 0 4)	85,500	85,358	0,142	5,8

Tabela I.39- Resultados da indexação das riscas do difratograma da amostra BTO com base numa simetria ortorrômbica

(h k l)	$2\theta(\text{obs}) / ^\circ$	$2\theta(\text{calc}) / ^\circ$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$I_{\text{rel}}(\text{obs}) / \%$
(0 0 4)	10,700	10,762	-0,062	4,0
(0 0 6)	16,100	16,172	-0,072	11,0
(0 0 8)	21,600	21,620	-0,020	7,2
(1 1 1)	23,250	23,299	-0,049	22,8
(1 1 3)	24,500	24,542	-0,042	2,7
(1 1 5)	26,850	26,865	-0,015	5,1
(0 0 10)	27,050	27,117	-0,067	1,6
(1 1 7)	30,000	30,039	-0,039	100,0
(0 2 0)	32,800	32,844	-0,044	23,7
(2 0 0)	33,050	33,065	-0,015	20,0
(0 2 6)	36,800	36,815	-0,015	3,5
(2 0 6)	37,000	37,015	-0,015	3,5
(0 0 14)	38,300	38,321	-0,021	9,8
(0 2 8)	39,650	39,664	-0,014	10,9
(2 0 8)	39,800	39,852	-0,052	11,0
(1 1 13)	42,800	42,796	0,004	3,8
(0 0 16)	44,050	44,061	-0,011	1,7
(2 2 0)	47,300	47,297	0,003	19,1
(1 1 15)	47,750	47,761	-0,011	7,8
(2 2 6)	50,300	50,310	-0,010	3,4
(2 0 14)	51,400	51,493	-0,093	13,6
(2 2 8)	52,550	52,566	-0,016	4,3
(1 3 1)	53,200	53,220	-0,020	4,3
(3 1 1)	53,450	53,519	-0,069	2,8
(1 3 7)	56,900	56,908	-0,008	14,9
(3 1 7)	57,200	57,194	0,006	15,3
(1 1 19)	58,500	58,484	0,016	3,2
(0 0 22)	62,050	62,097	-0,047	2,2
(1 3 11)		62,170	-0,120	
(3 1 11)	62,450	62,442	0,008	9,3
(2 2 14)		62,435	0,015	
(1 1 21)	64,250	64,228	0,022	6,4
(1 3 13)	65,550	65,539	0,011	1,3
(3 1 13)	65,800	65,802	-0,002	1,4
(2 2 16)	66,600	66,622	-0,022	1,8
(0 4 0)	68,850	68,863	-0,013	2,5
(4 0 0)	69,400	69,378	0,022	5,6

(1 3 15)		69,358	0,042	
(4 0 2)	69,600	69,646	-0,046	4,1
(3 1 15)		69,615	-0,015	
(0 4 6)	71,250	71,275	-0,025	1,5
(2 2 18)		71,213	0,037	
(0 2 22)	72,100	72,054	0,046	2,4
(2 0 22)	72,200	72,180	0,020	2,0
(0 4 8)	73,150	73,127	0,023	1,3
(4 0 8)	73,650	73,629	0,021	1,0
(1 3 17)		73,610	0,040	
(3 3 1)	74,050	74,047	0,003	1,5
(3 3 7)	77,200	77,168	0,032	4,4
(2 4 0)	78,550	78,542	0,008	4,2
(3 1 19)		78,531	0,019	
(2 4 2)	78,800	78,799	0,001	2,9
(4 2 0)	78,900	78,910	-0,010	3,0
(4 2 2)	79,150	79,166	-0,016	1,8
(4 0 14)	82,200	82,140	0,060	2,6
(2 4 8)	82,670	82,629	0,021	1,8
(4 2 8)	83,000	82,992	0,008	1,9
(3 3 15)	88,450	88,359	0,091	1,4

Apêndice II

Resultados da determinação dos valores da E_g dos óxidos das famílias $(\text{Sr},\text{La},\text{Bi})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$

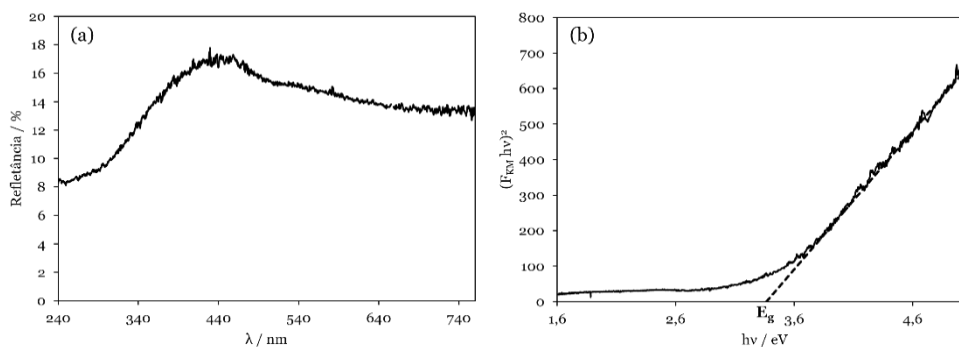


Figura II.1 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do SrFeO₃

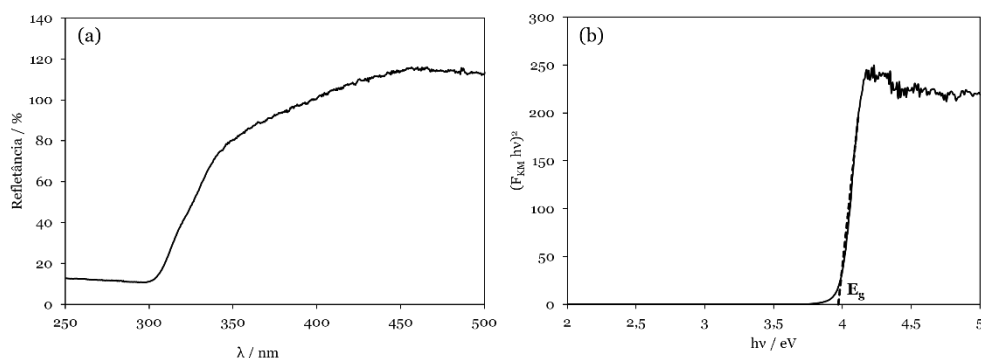


Figura II.2 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do La₂Ti₂O₇

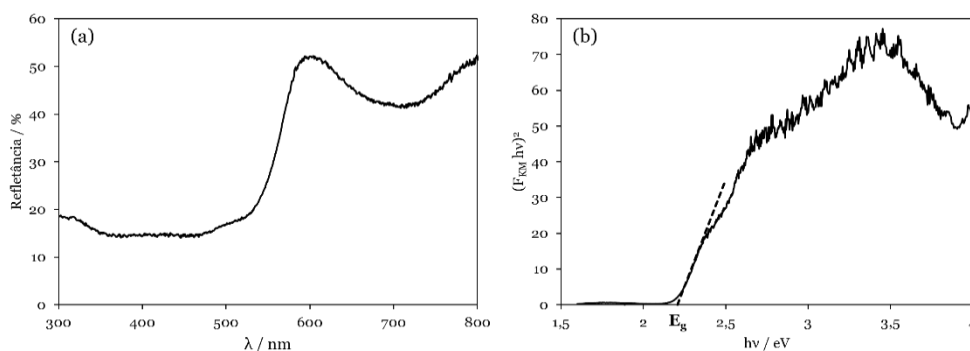


Figura II.3 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do LaFeO₃

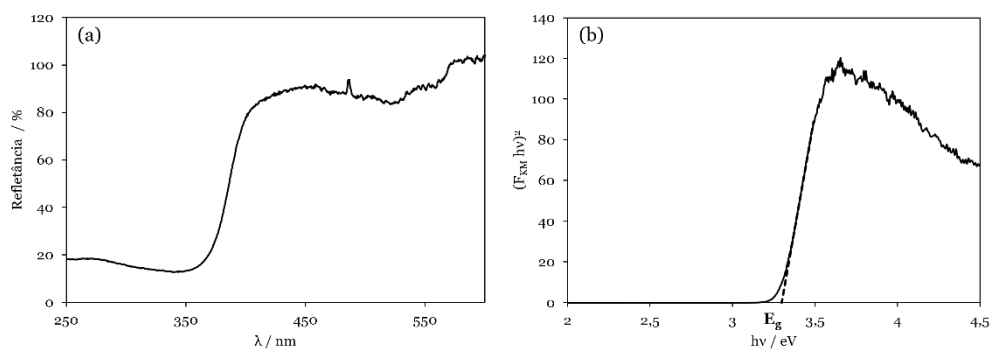


Figura II.4 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

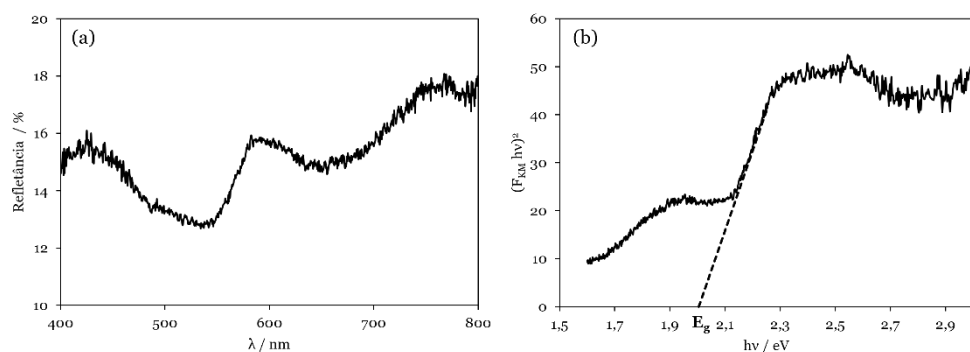


Figura II.5 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do BiFeO_3

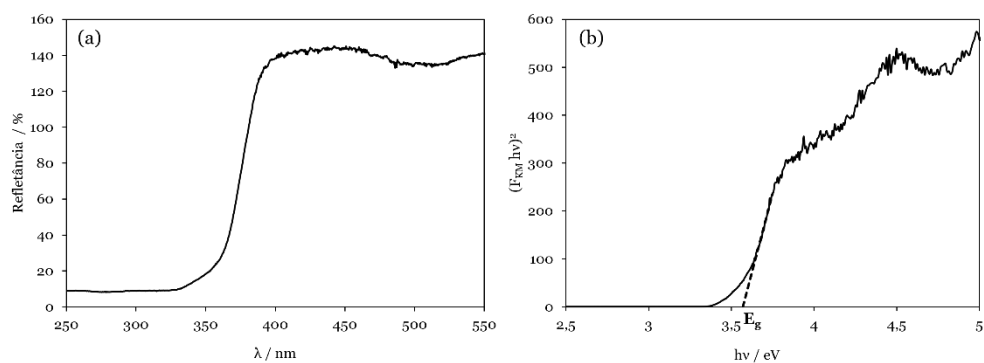


Figura II.6 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_3$

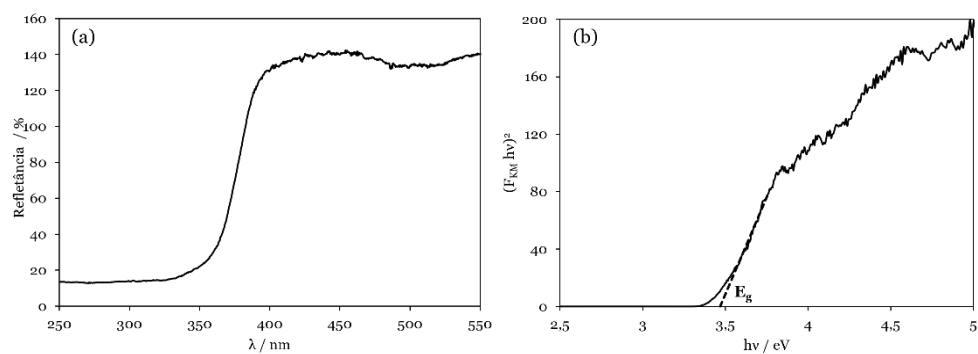


Figura II.7 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{TiO}_3$

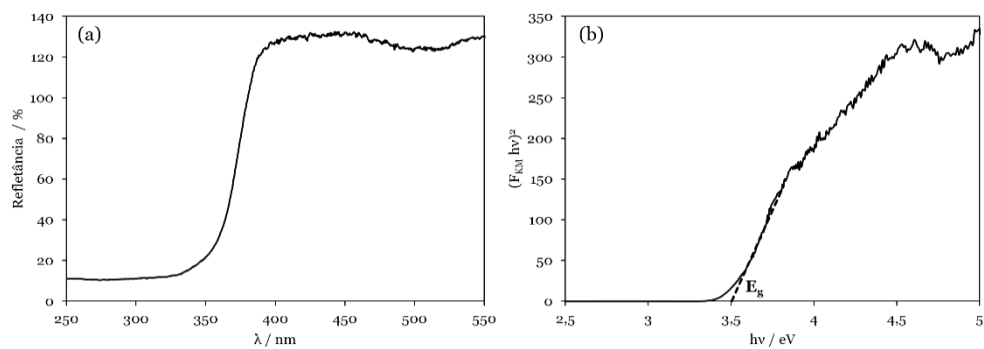


Figura II.8 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{TiO}_3$

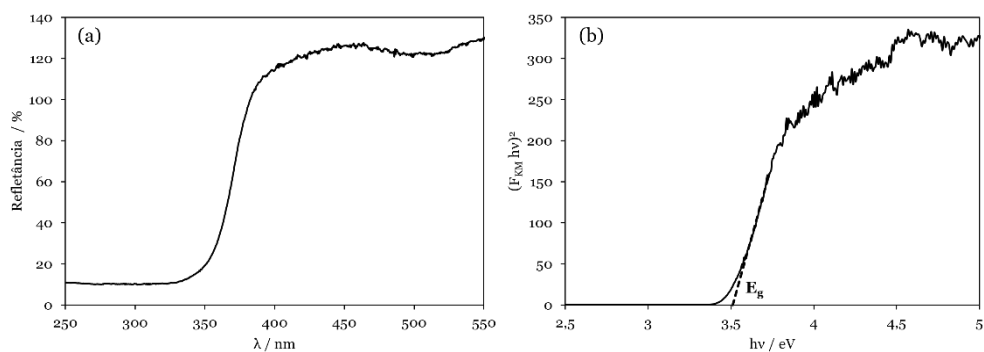


Figura II.9 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$

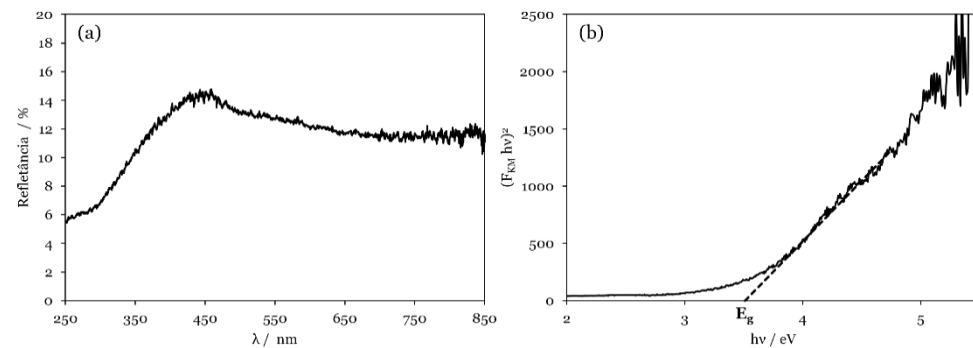


Figura II.10 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$

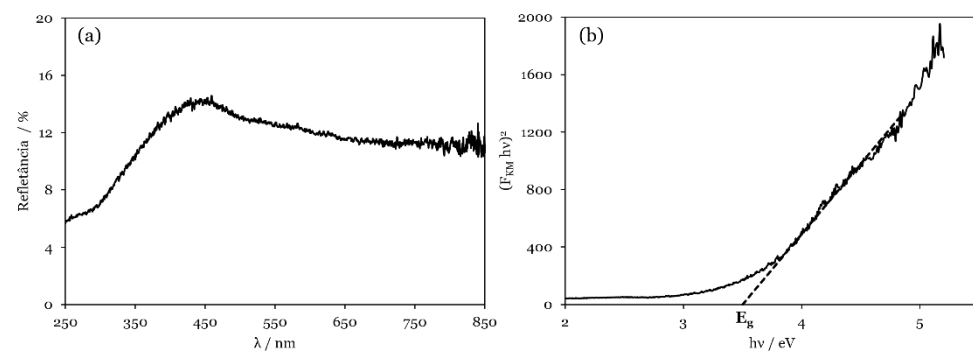


Figura II.11 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$

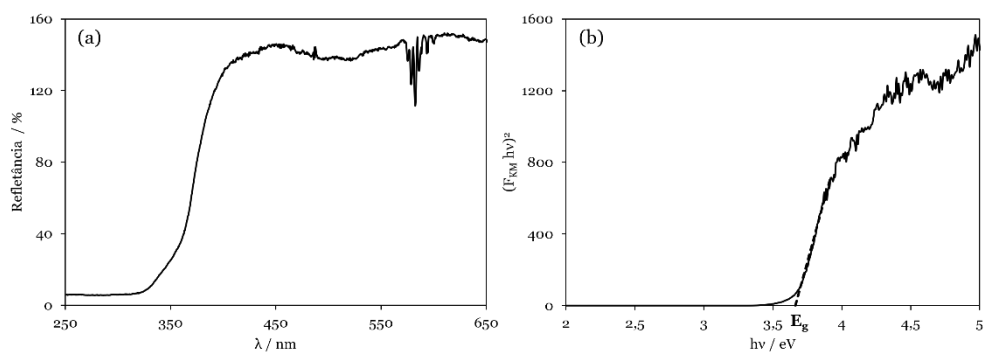


Figura II.12 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{TiO}_3$

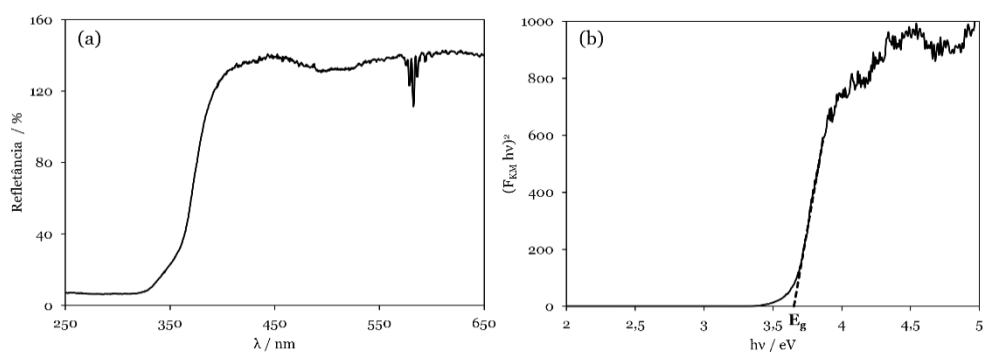


Figura II.13 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$

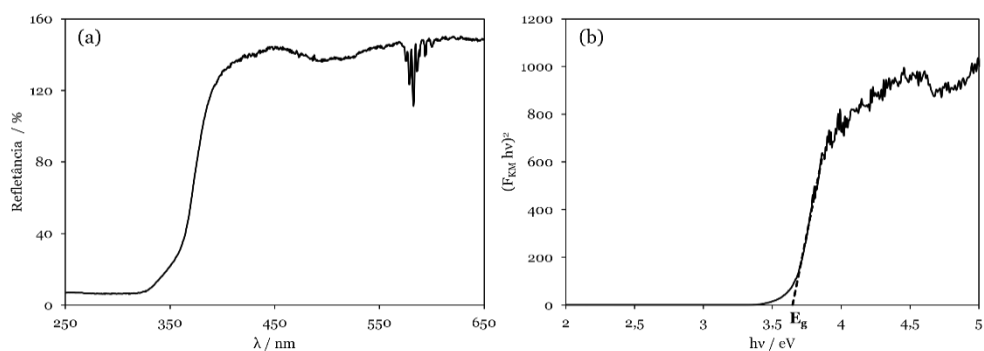


Figura II.14 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}\text{TiO}_3$

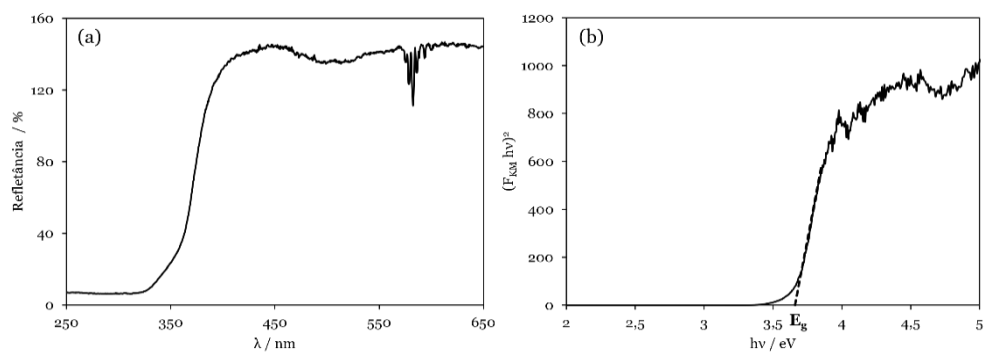


Figura II.15 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$

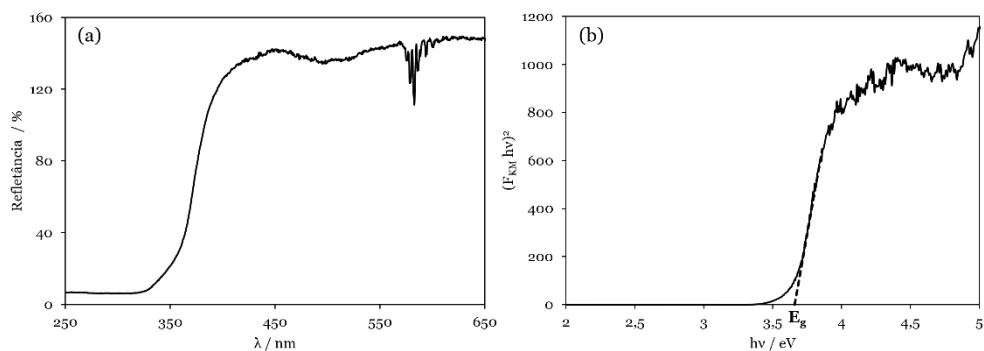


Figura II.16 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$

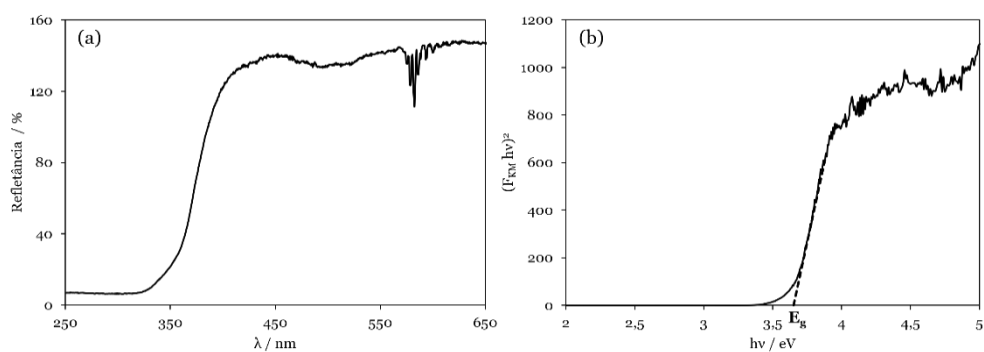


Figura II.17 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{TiO}_3$

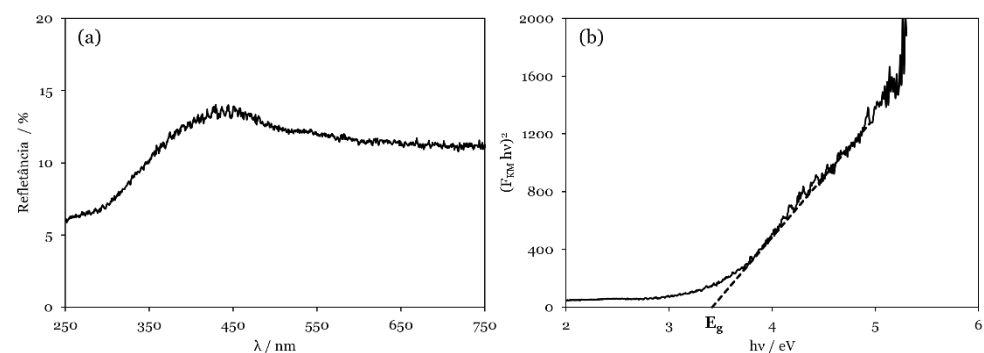


Figura II.18 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{FeO}_3$

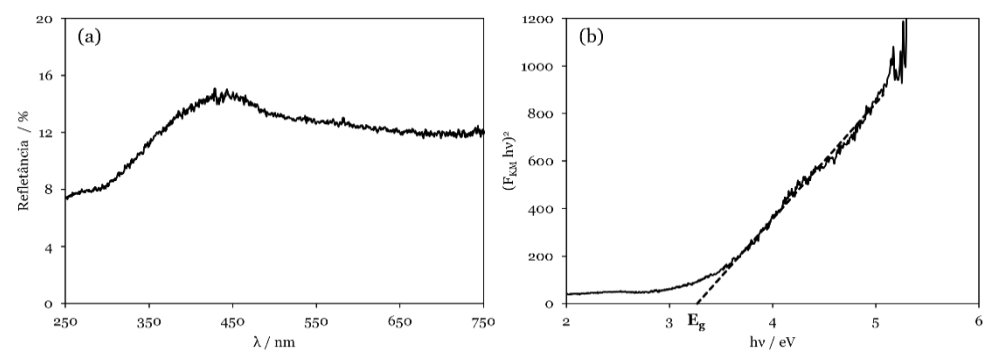


Figura II.19 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{FeO}_3$

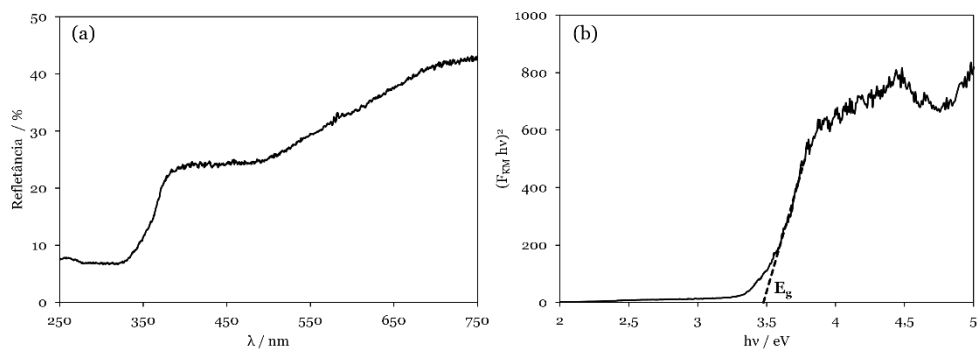


Figura II.20 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{SrTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$

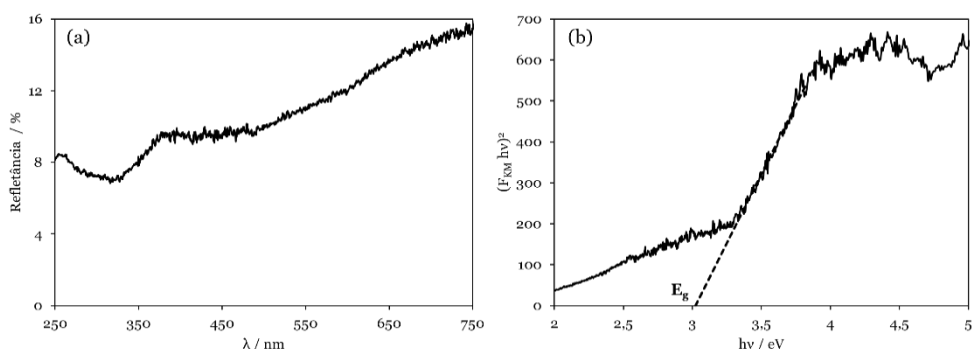


Figura II.21 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{SrTi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$

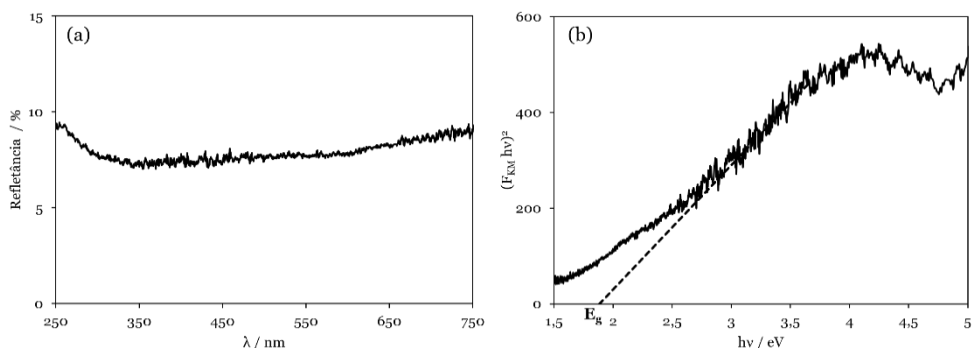


Figura II.22 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

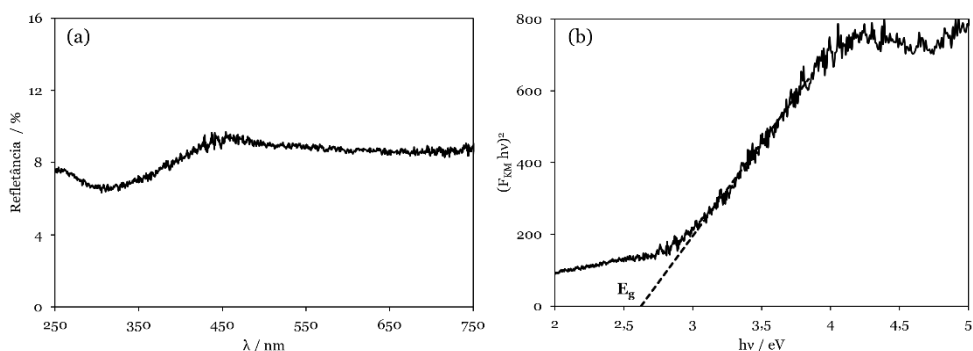


Figura II.23 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$

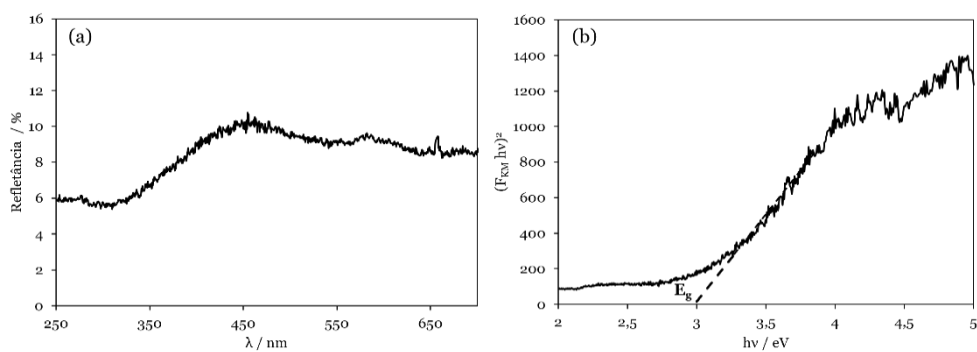


Figura II.24 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{SrTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$

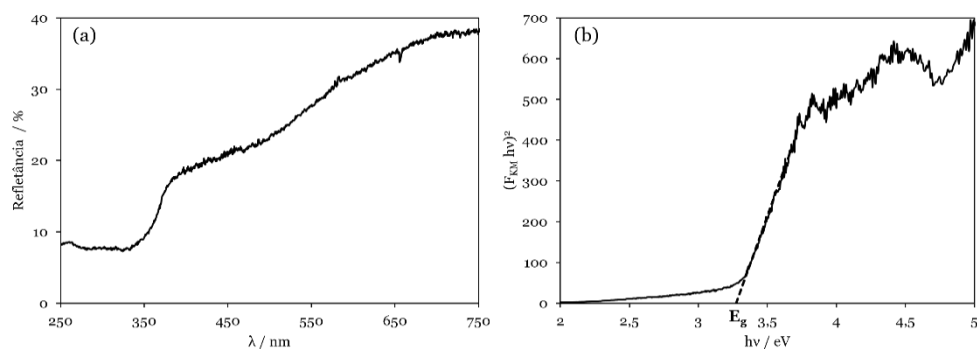


Figura II.25 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Ti}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$

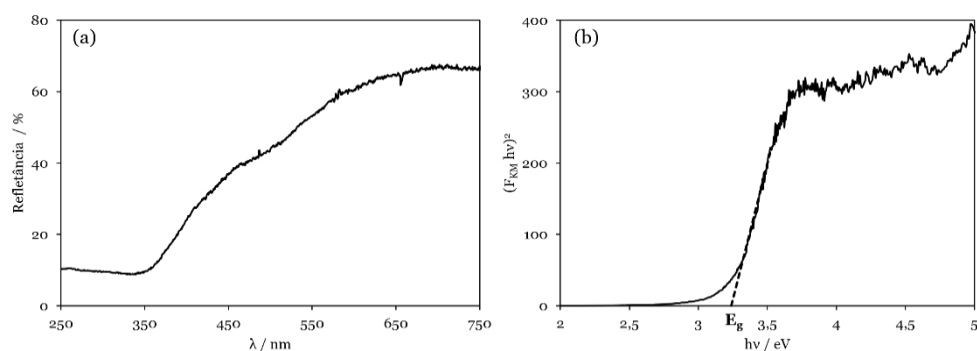


Figura II.26 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$

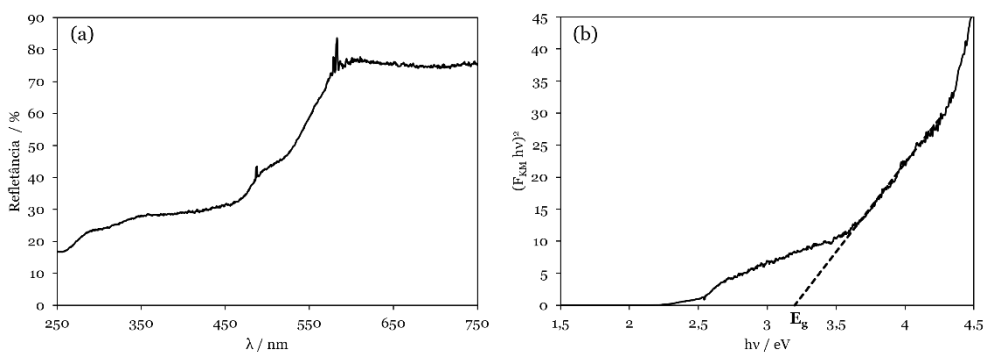


Figura II.27 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{La}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{FeO}_3$

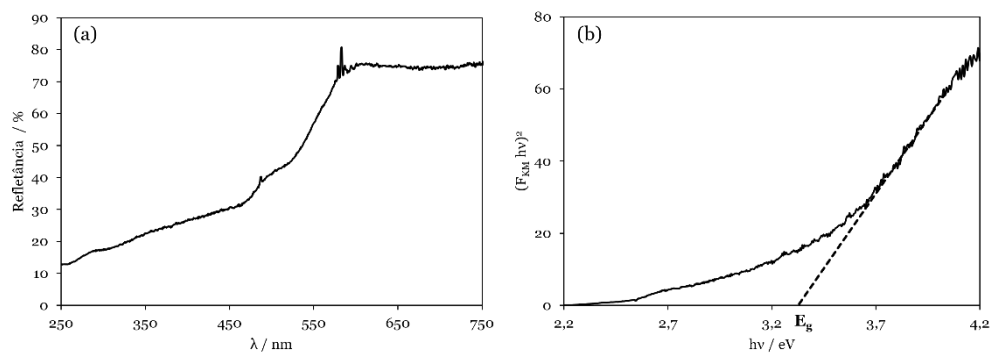


Figura II.28 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{FeO}_3$

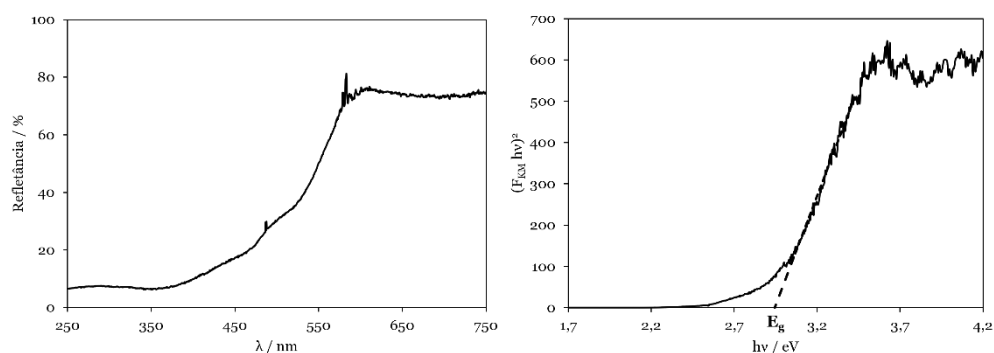


Figura II.29 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{FeO}_3$

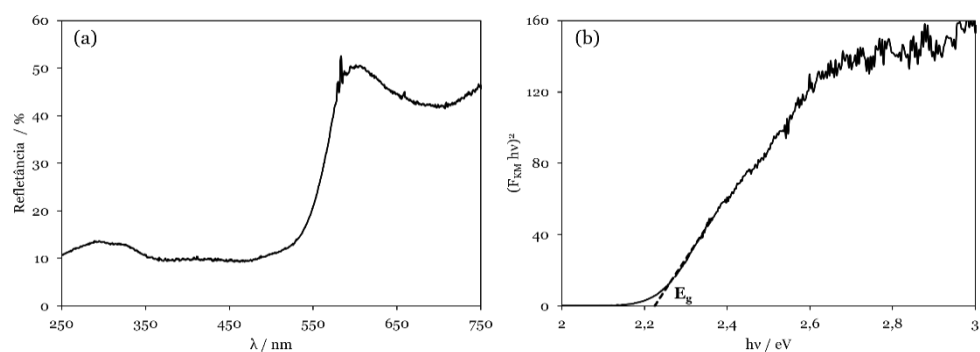


Figura II.30 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$

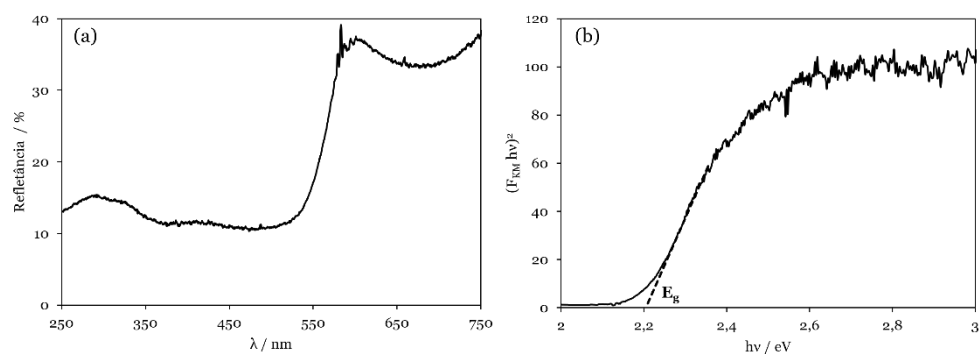


Figura II.31 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{FeO}_3$

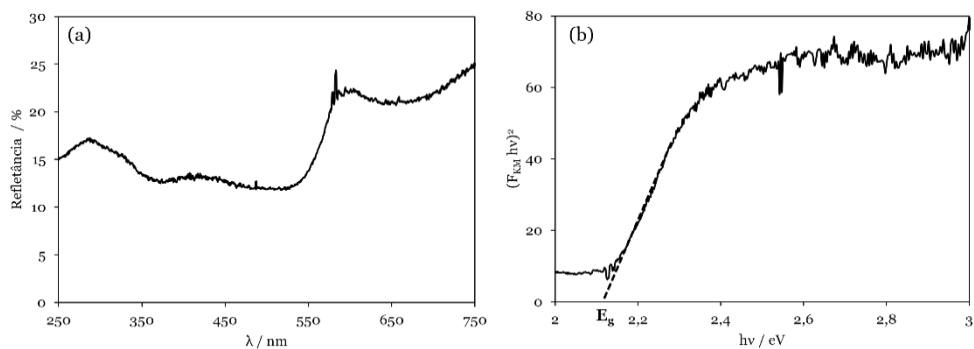


Figura II.32 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{FeO}_3$

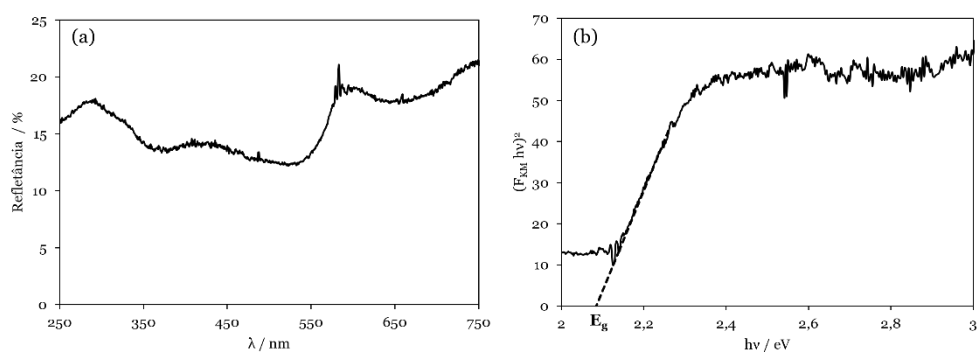


Figura II.33 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{La}_{0,05}\text{Bi}_{0,95}\text{FeO}_3$

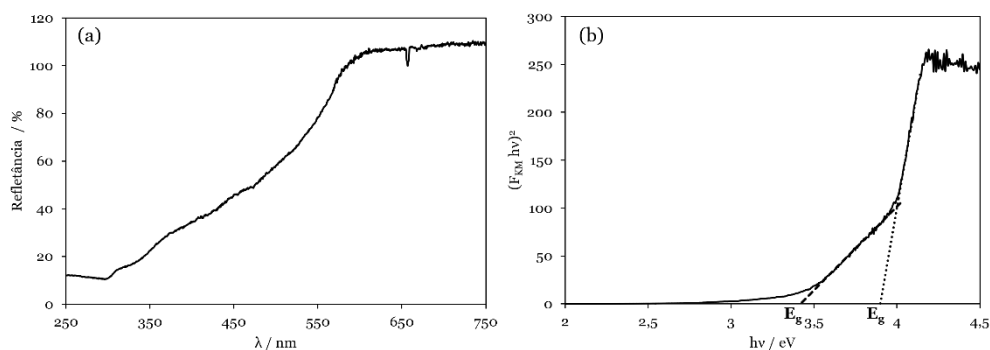


Figura II.34 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{LaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

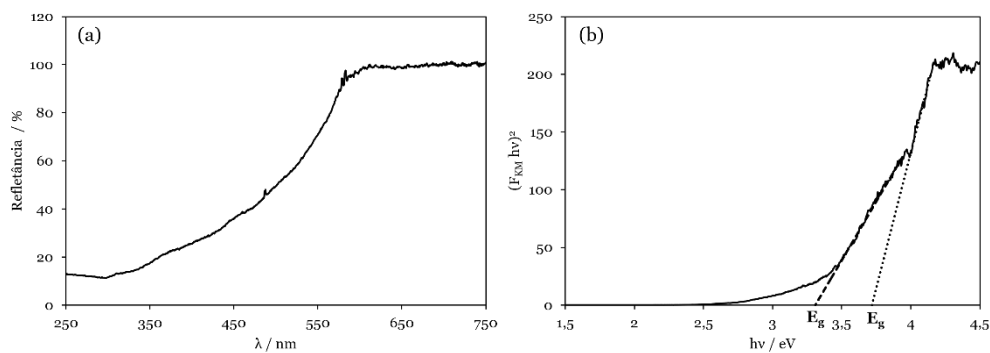


Figura II.35 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{LaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$

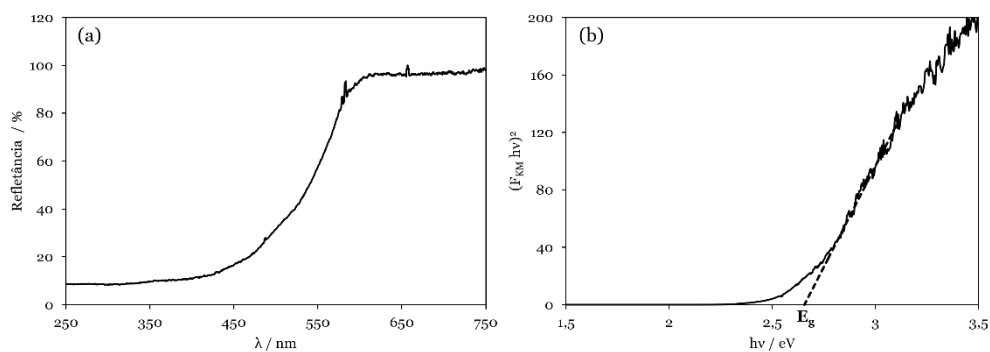


Figura II.36 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{LaTi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$

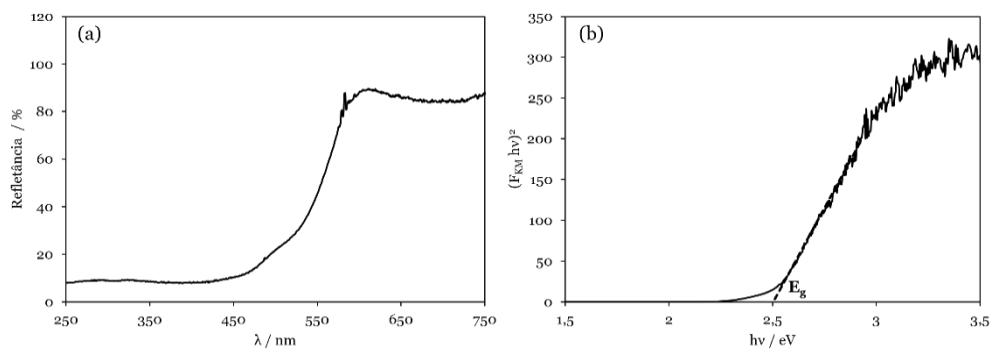


Figura II.37 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do $\text{LaTi}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$

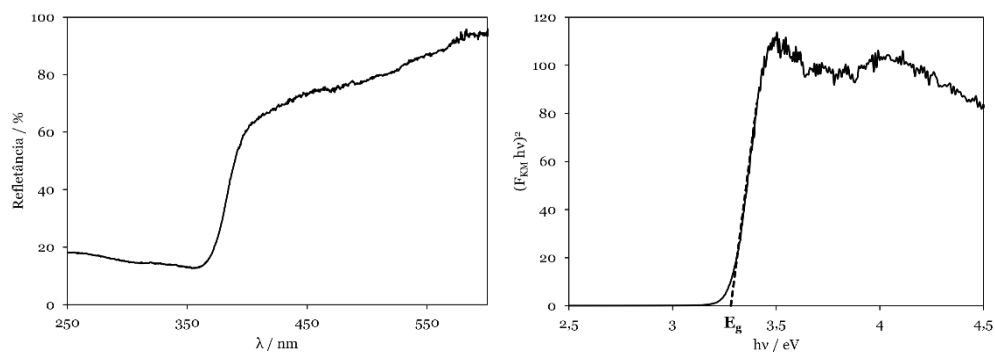


Figura II.38 – (a) Espectro da refletância difusa obtido e (b) determinação da E_g do BTO

Apêndice III

Difratogramas dos reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos metálicos mistos do tipo perovésquite

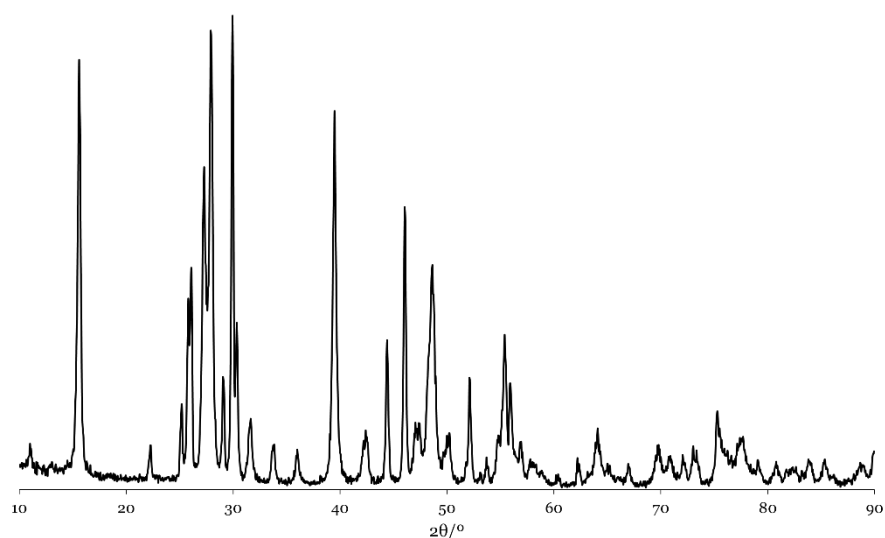


Figura III.1 – Difratograma de raios X da amostra referente ao reagente La_2O_3

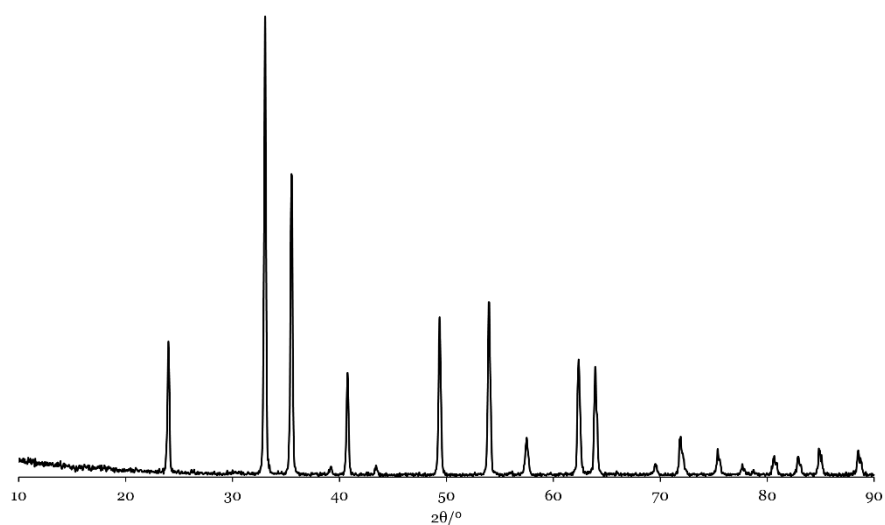


Figura III.2 – Difratograma de raios X da amostra referente ao reagente Fe_2O_3

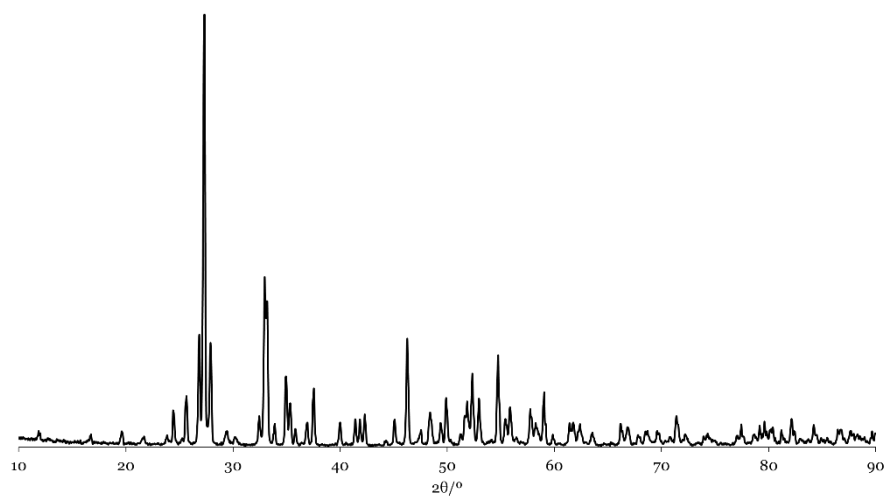


Figura III.3 – Difratoograma de raios X da amostra referente ao reagente Bi_2O_3

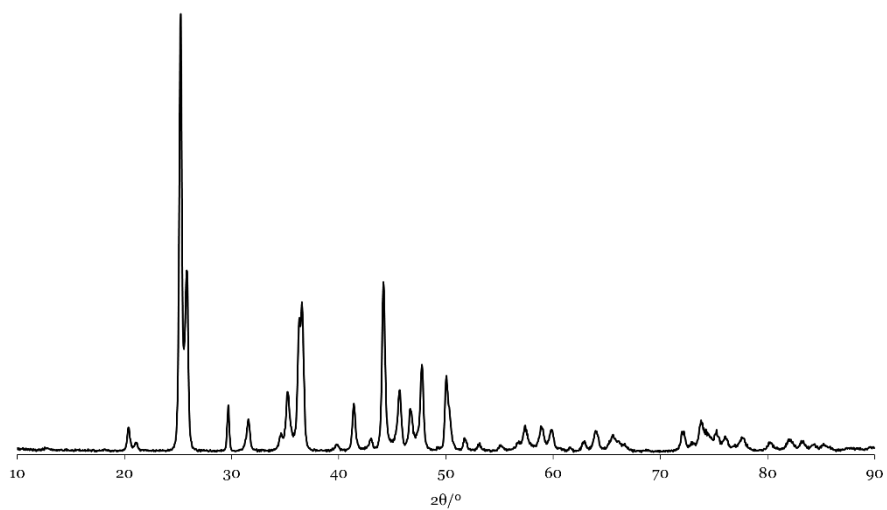


Figura III.4 – Difratoograma de raios X da amostra referente ao reagente SrCO_3

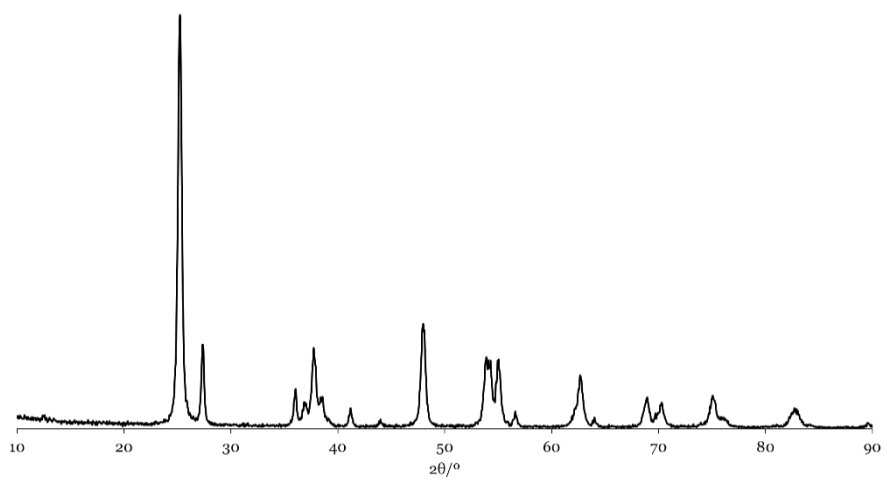


Figura III.5 – Difratoograma de raios X da amostra referente ao reagente TiO_2

Apêndice IV

Espectros de emissão das lâmpadas utilizadas nos ensaios fotoeletrocatalíticos

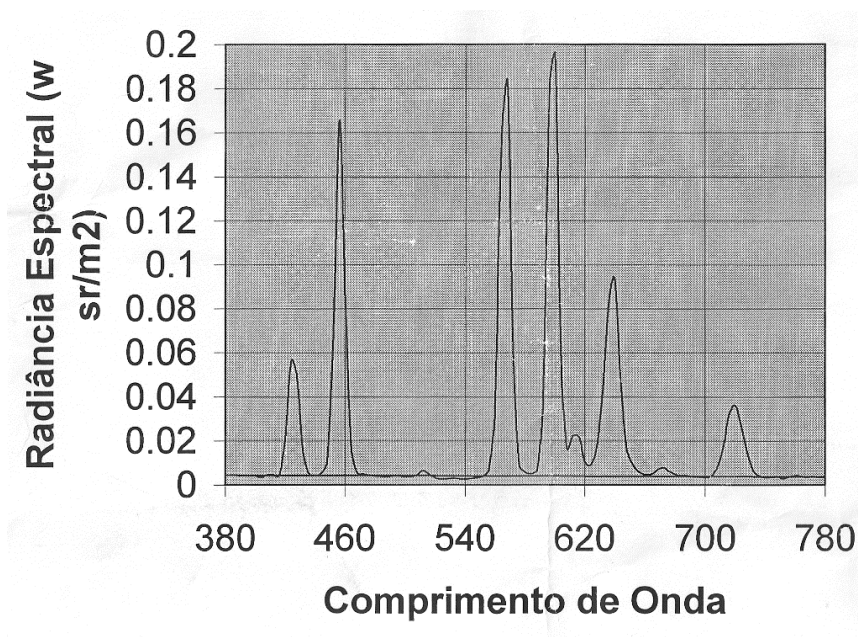


Figura IV.1 – Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio 250 W, HOL-R (Osram)

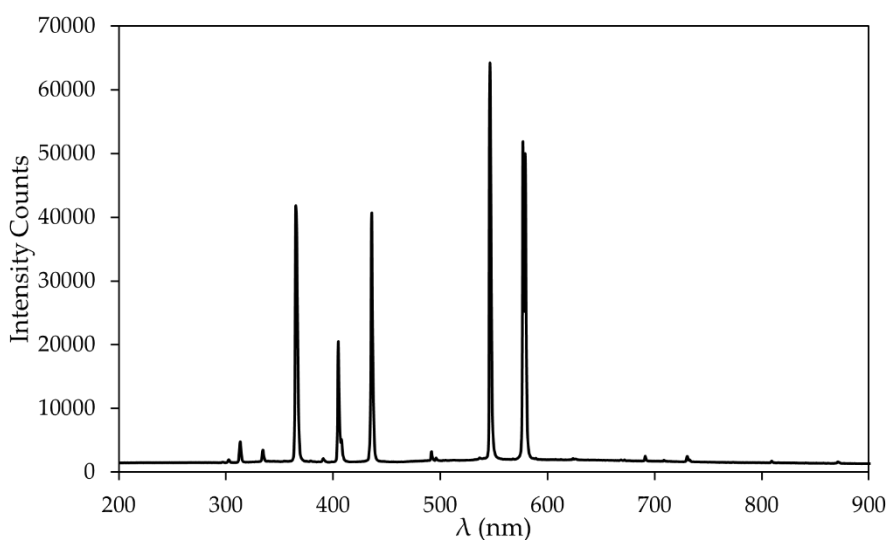


Figura IV.2 – Espectro de emissão da lâmpada 300 W, Ultra-Vitalux (Osram)

Apêndice V

Retas de calibração para quantificação de compostos orgânicos e ácidos carboxílicos por HPLC e Ferro por espectroscopia de absorção atômica de chama

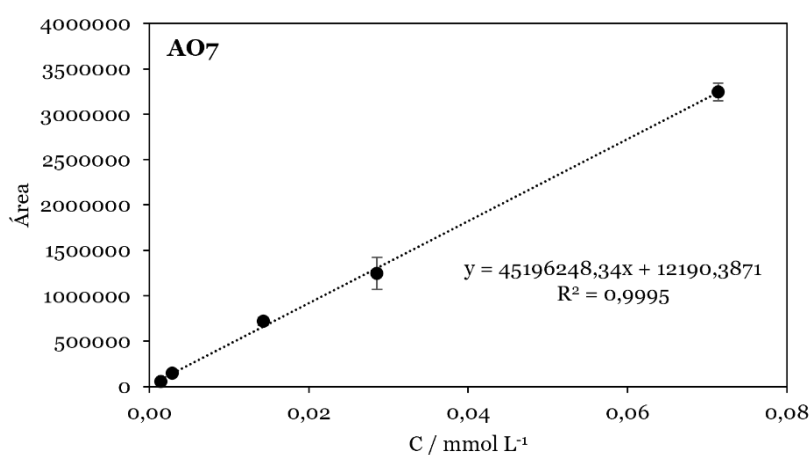


Figura V.1 – Reta de calibração do AO7, de acordo com o método descrito na secção 4.1.1.2

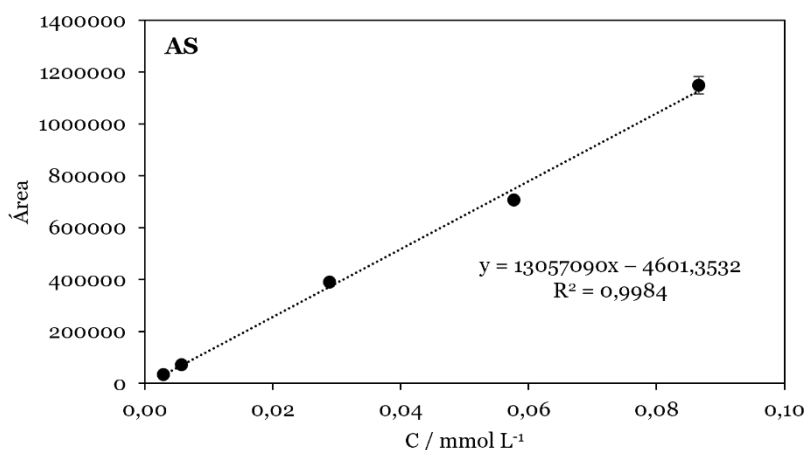


Figura V.2 – Reta de calibração do AS, de acordo com o método descrito na secção 4.1.1.2

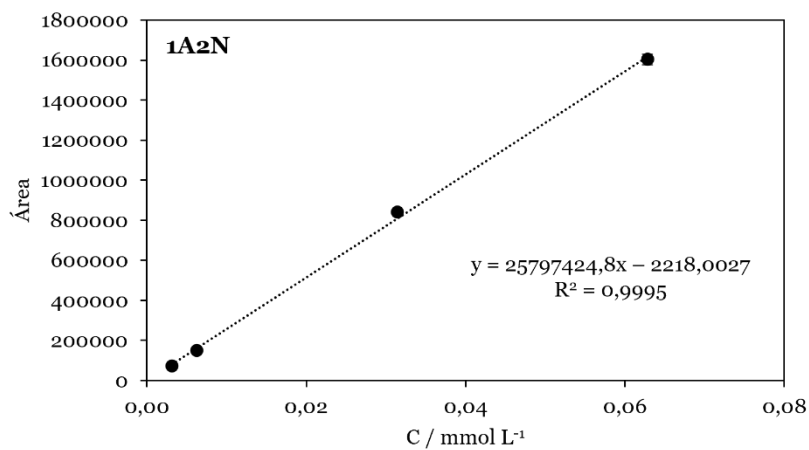


Figura V.3 – Reta de calibração do 1A2N, de acordo com o método descrito na secção 4.1.1.2

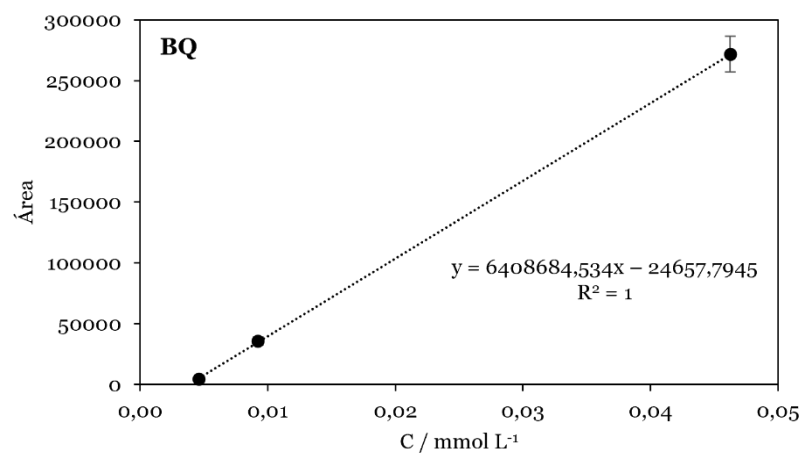


Figura V.4 – Reta de calibração da BQ, de acordo com o método descrito na secção 4.1.1.2

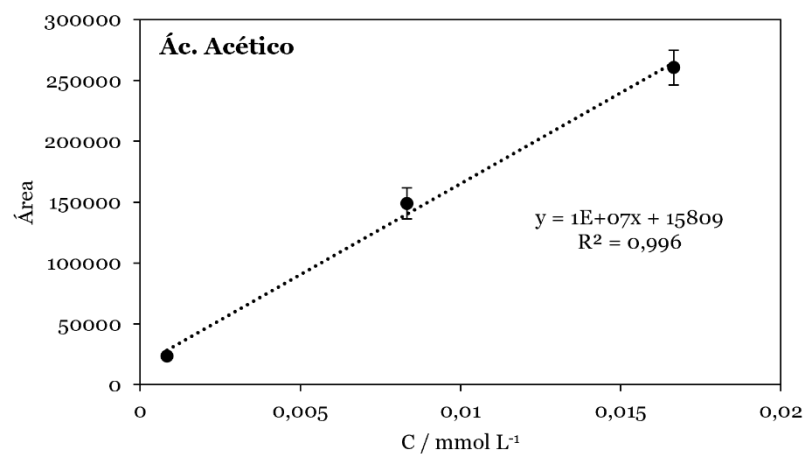


Figura V.5 – Reta de calibração do ácido acético, de acordo com o método descrito na secção 4.2.1.2

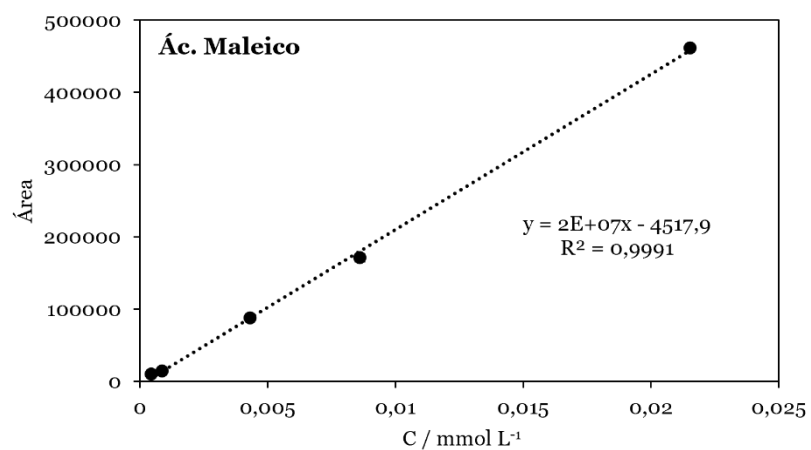


Figura V.6 – Reta de calibração do ácido maleico, de acordo com o método descrito na secção 4.2.1.2

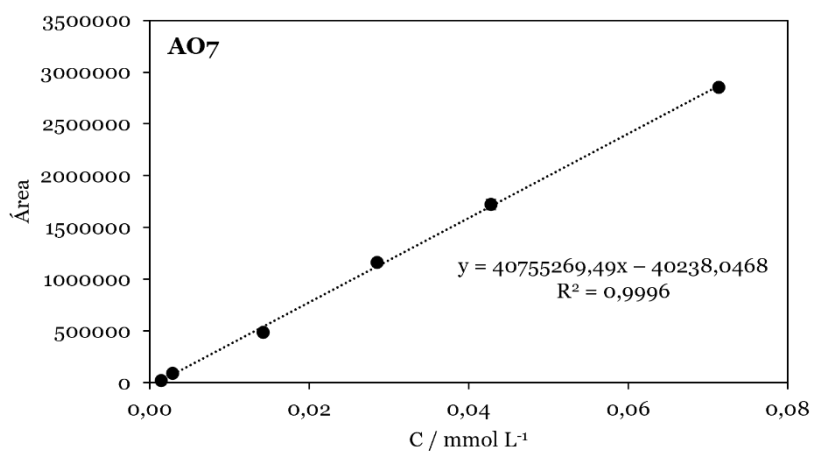


Figura V.7 – Reta de calibração do AO7, de acordo com o método descrito na secção 5.2.1.2

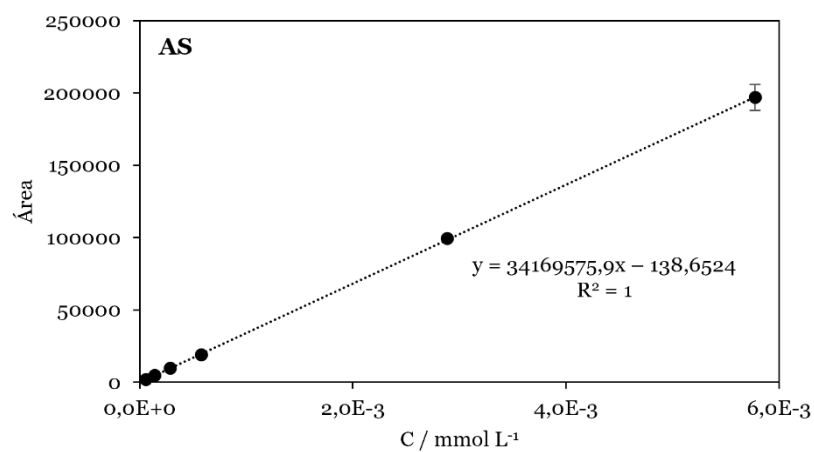


Figura V.8 – Reta de calibração do AS, de acordo com o método descrito na secção 5.2.1.2

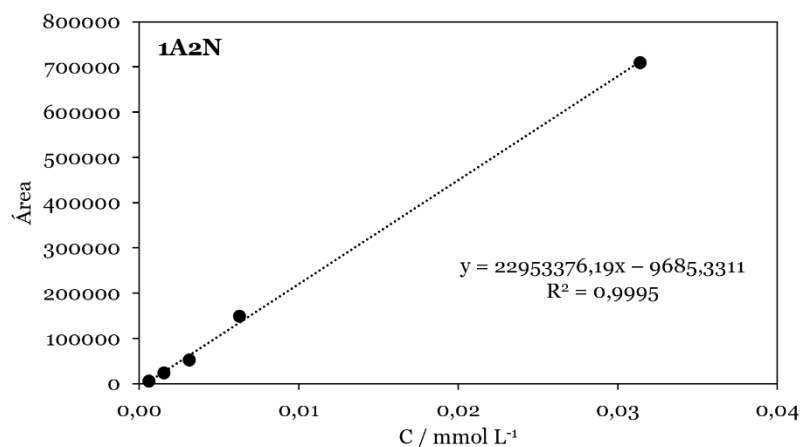


Figura V.9 – Reta de calibração do 1A2N, de acordo com o método descrito na secção 5.2.1.2

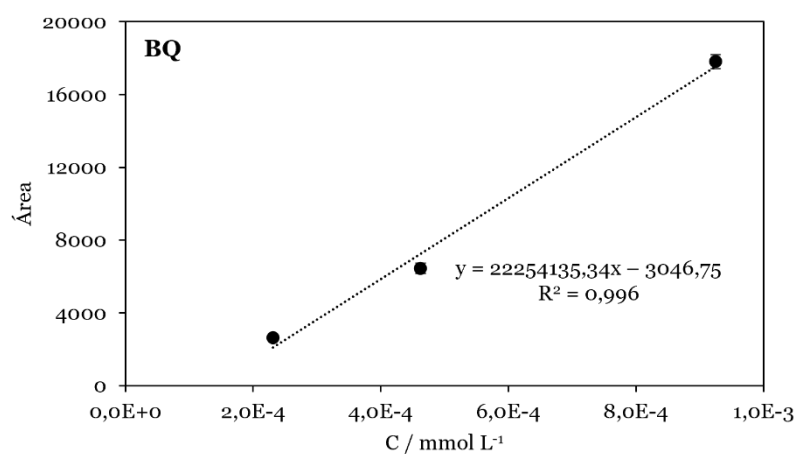


Figura V.10 – Reta de calibração da BQ, de acordo com o método descrito na secção 5.2.1.2

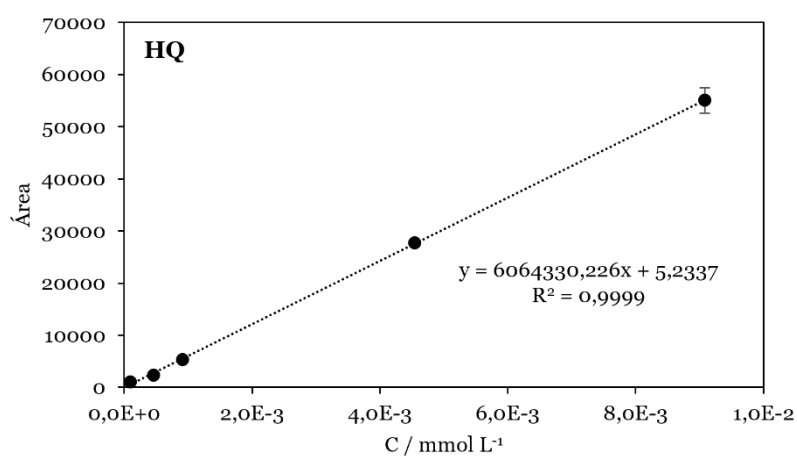


Figura V.11 – Reta de calibração da HQ, de acordo com o método descrito na secção 5.2.1.2

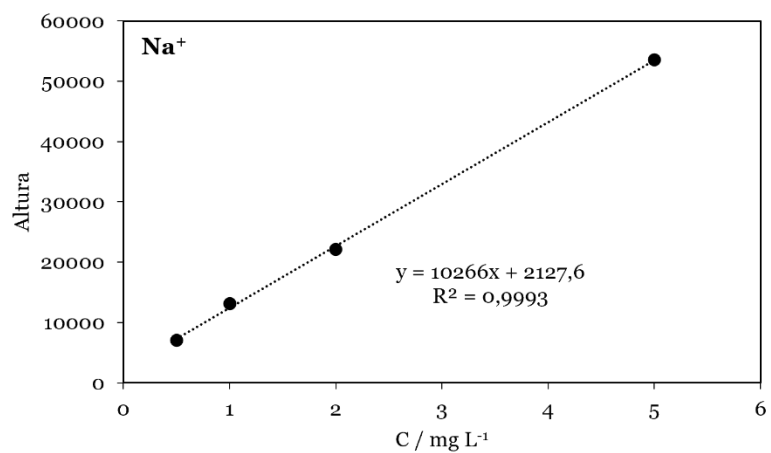


Figura V.12 – Reta de calibração do catião Na^+ , obtida por cromatografia iônica

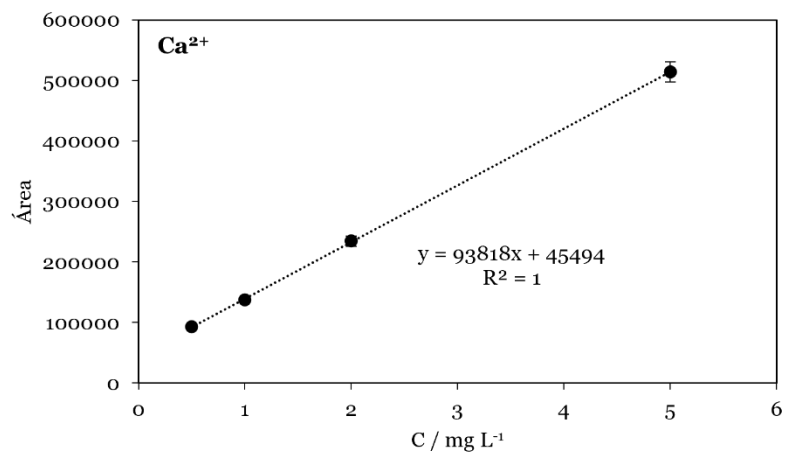


Figura V.13 – Reta de calibração do catião Ca^{2+} , obtida por cromatografia iônica

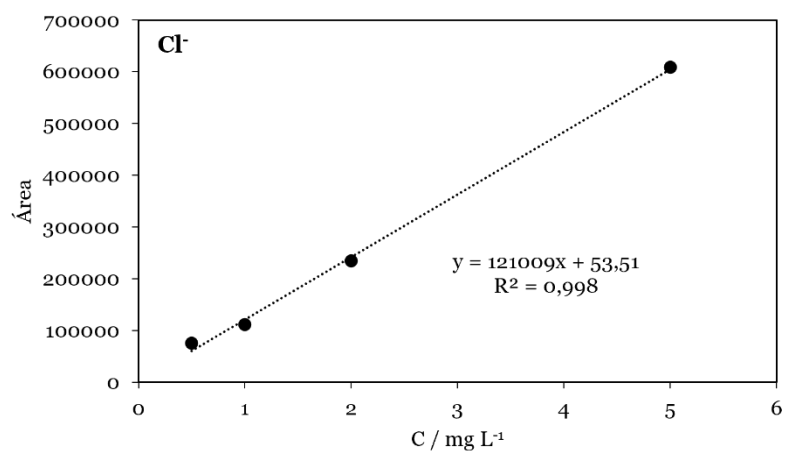


Figura V.14 – Reta de calibração do anião Cl^- , obtida por cromatografia iônica

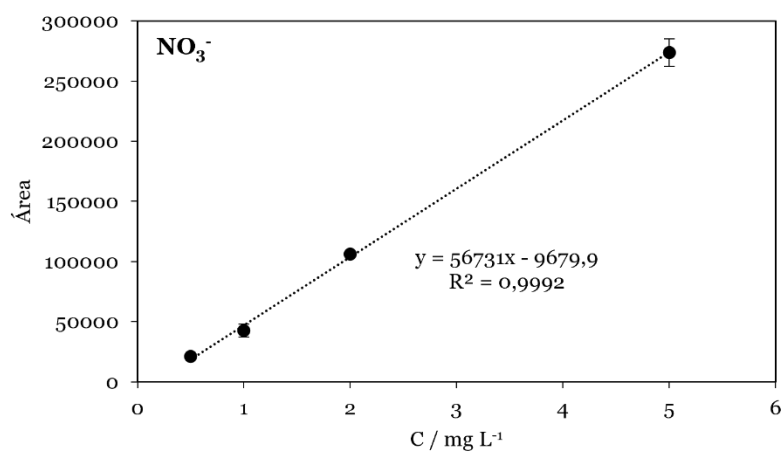


Figura V.15 – Reta de calibração do anião NO₃⁻, obtida por cromatografia iónica

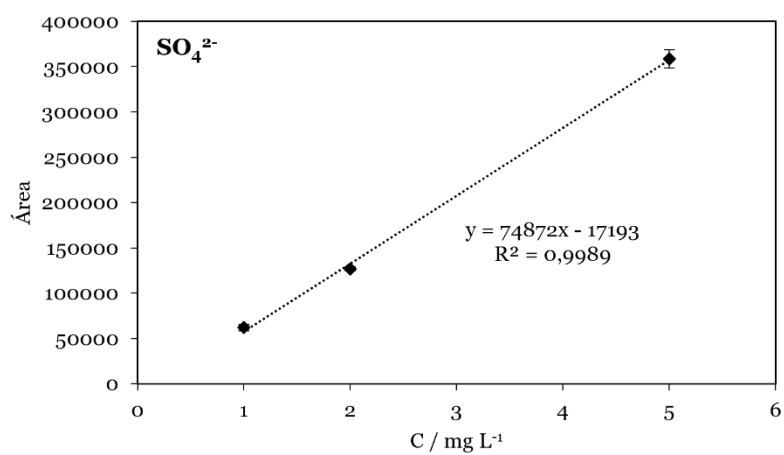


Figura V.16 – Reta de calibração do anião SO₄²⁻, obtida por cromatografia iónica

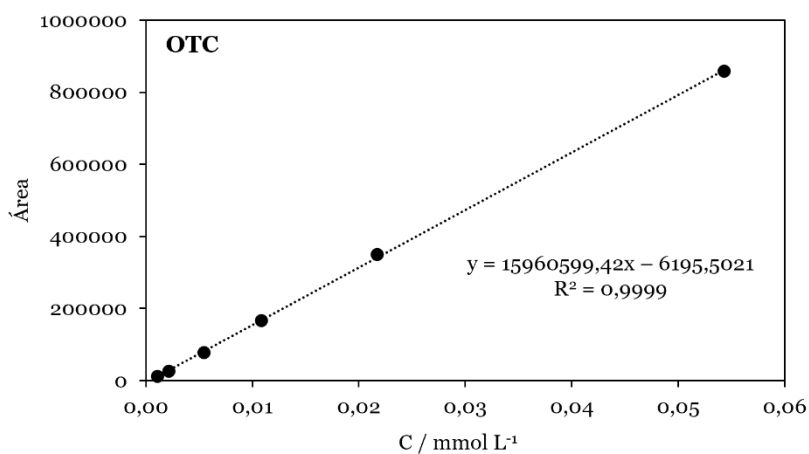


Figura V.17 – Reta de calibração da OTC, de acordo com o método descrito na secção 5.3.1.3

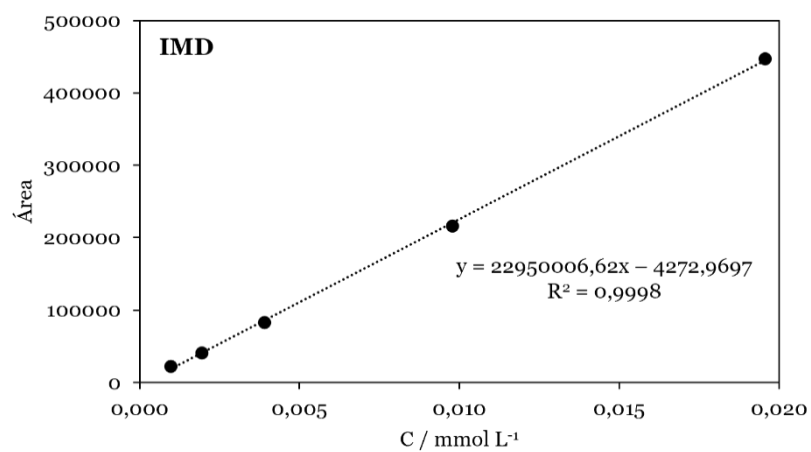


Figura V.18 – Reta de calibração do IMD, de acordo com o método descrito na secção 5.3.1.3

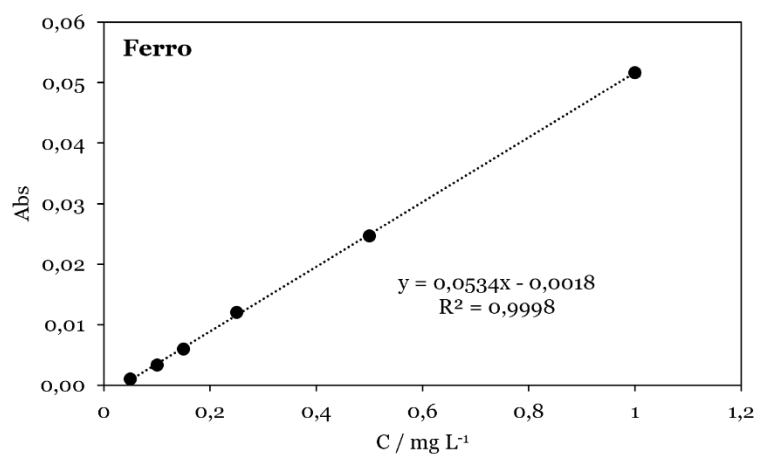


Figura V.18 – Reta de calibração do ferro, de acordo com o método descrito na secção 6.1.2.2

Apêndice VI

Resultados dos ensaios de fotólise de alguns produtos de degradação do AO7 sob luz visível

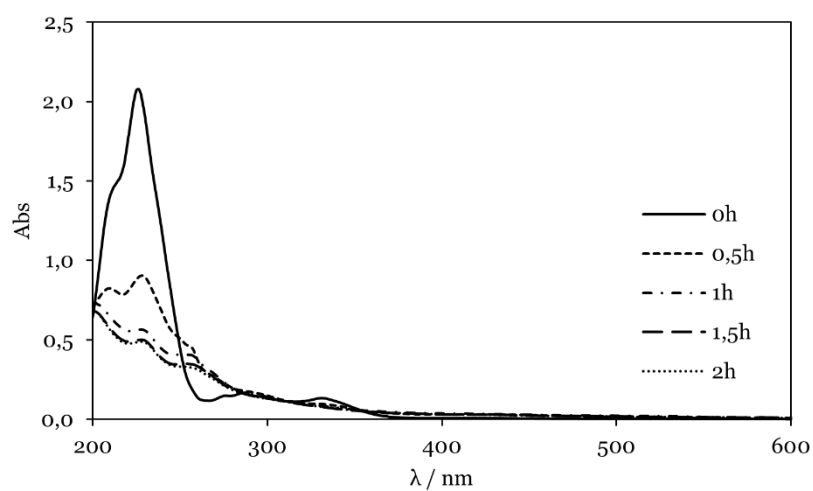


Figura VI.1 – Variação da absorvância durante o ensaio de fotólise do 1A2N (10 mg L^{-1}), sob luz visível

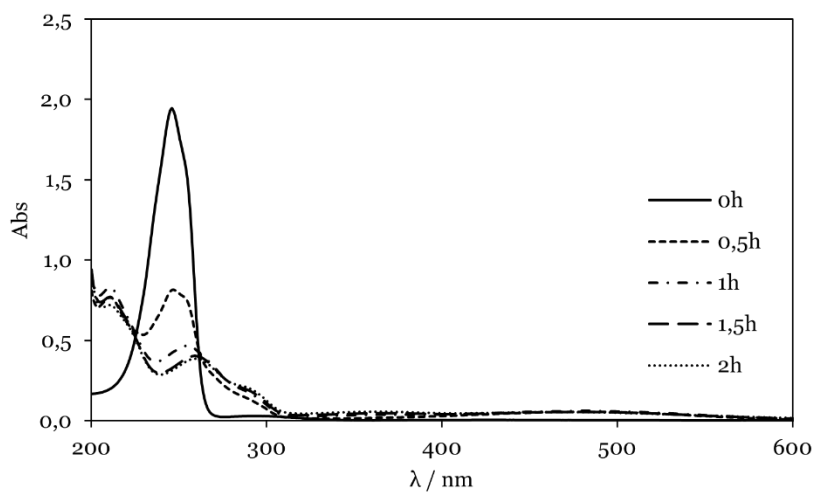


Figura VI.2 – Variação da absorvância durante o ensaio de fotólise da BQ (10 mg L^{-1}), sob luz visível

Apêndice VII

Valores médios e desvios padrão dos resultados obtidos após os ensaios de adsorção e fotocatálise descritos no subcapítulo 5.1

Tabela VII.1 – Resultados obtidos após os ensaios de adsorção com as perovescuites “mãe”

Perovescuite	mg AO _{7ad} / g _{cat}			
	0,2 g L ⁻¹		0,5 g L ⁻¹	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
SrTiO ₃	1,04	0,55	0,08	0,13
SrFeO ₃	4,42	2,53	2,43	0,24
La ₂ Ti ₂ O ₇	1,54	1,20	1,18	0,33
LaFeO ₃	2,42	0,99	0,93	0,30
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	0,64	0,07	0,62	0,05
BiFeO ₃	0,83	0,12	1,32	0,67

Tabela VII.2 – Resultados obtidos após os ensaios de fotocatálise com as perovescuites “mãe”

Perovescuite	mg AO _{7rem} / g _{cat}			
	0,2 g L ⁻¹		0,5 g L ⁻¹	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
SrTiO ₃	1,00	0,28	0,64	0,00
SrFeO ₃	0,40	0,56	0,49	0,04
La ₂ Ti ₂ O ₇	0,88	1,24	0,04	0,06
LaFeO ₃	0,00	0,00	0,08	0,12
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	15,47	0,92	9,55	0,42
BiFeO ₃	0,81	0,00	0,54	0,00

Tabela VII.3 – Resultados obtidos após os ensaios de adsorção com a série Sr_{1-x}La_xTiO₃

x	mg AO _{7ad} / g _{cat}			
	0,2 g L ⁻¹		0,5 g L ⁻¹	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	1,04	0,55	0,08	0,13
0,1	0,00	0,00	1,17	0,46
0,2	0,68	0,34	1,47	0,23
0,3	0,12	0,15	2,14	0,38
0,4	0,98	1,27	1,70	0,58

Tabela VII.4 – Resultados obtidos após os ensaios de fotocatalise com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

x	mg $\text{AO}_{7\text{rem}}$ / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	1,00	0,28	0,64	0,00
0,1	8,54	1,89	6,81	0,83
0,2	8,53	0,28	4,60	0,26
0,3	10,39	0,75	5,23	0,48
0,4	3,43	0,64	2,42	0,71

Tabela VII.5 – Resultados obtidos após os ensaios de adsorção com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

x	mg $\text{AO}_{7\text{ad}}$ / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	4,42	2,53	2,43	0,24
0,05	3,94	0,55	4,08	2,12
0,1	2,64	1,97	1,97	0,28

Tabela VII.6 – Resultados obtidos após os ensaios de fotocatalise com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

x	mg $\text{AO}_{7\text{rem}}$ / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	0,40	0,56	0,49	0,04
0,05	0,66	0,37	0,17	0,13
0,1	0,50	0,18	0,07	0,02

Tabela VII.7 – Resultados obtidos após os ensaios de adsorção com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

x	mg $\text{AO}_{7\text{ad}}$ / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	1,04	0,55	0,08	0,13
0,03	0,73	0,14	0,40	0,41
0,05	3,26	0,05	1,70	0,31
0,07	2,84	0,34	1,01	0,28
0,1	1,44	0,33	0,49	0,08
0,2	2,70	0,24	1,72	0,24
0,3	2,72	0,99	1,81	1,12

Tabela VII.8 – Resultados obtidos após os ensaios de fotocatalise com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$

x	mg AO7_{rem} / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	1,00	0,28	0,64	0,00
0,03	28,16	1,72	14,92	0,43
0,05	41,75	0,05	17,72	0,02
0,07	43,98	0,19	18,77	0,02
0,1	34,56	0,94	13,46	0,06
0,2	37,61	0,67	16,09	0,28
0,3	28,89	1,46	13,77	0,37

Tabela VII.9 – Resultados obtidos após os ensaios de adsorção com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

x	mg AO7_{ad} / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	4,42	2,53	2,43	0,24
0,05	4,20	1,52	2,70	1,20
0,1	1,38	0,94	3,99	0,58

Tabela VII.10 – Resultados obtidos após os ensaios de fotocatalise com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

x	mg AO7_{rem} / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	0,40	0,56	0,49	0,04
0,05	0,38	0,53	0,38	0,06
0,1	1,08	0,64	0,42	0,04

Tabela VII.11 – Resultados obtidos após os ensaios de adsorção com a série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

y	mg AO7_{ad} / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	1,04	0,55	0,08	0,13
0,1	2,09	1,72	0,30	0,05
0,3	2,81	1,34	0,51	0,46
0,5	2,85	2,42	1,18	0,58
0,7	3,22	1,50	0,49	0,17
0,9	3,01	0,52	1,92	0,56
1	4,42	2,53	2,43	0,24

Tabela VII.12 – Resultados obtidos após os ensaios de fotocatalise com a série $\text{SrTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

y	mg AO7_{rem} / g_{cat}			
	0,2 g L ⁻¹		0,5 g L ⁻¹	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	1,00	0,28	0,64	0,00
0,1	0,36	0,51	0,99	0,24
0,3	0,18	0,00	0,47	0,02
0,5	0,57	0,05	0,22	0,02
0,7	0,00	0,00	0,00	0,00
0,9	0,30	0,14	0,08	0,04
1	0,40	0,56	0,49	0,04

Tabela VII.13 – Resultados obtidos após os ensaios de adsorção com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Perovskite	mg AO7_{ad} / g_{cat}			
	0,2 g L ⁻¹		0,5 g L ⁻¹	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
SrTiO_3	1,04	0,55	0,08	0,13
$\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	4,50	0,17	3,71	0,32
$\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	2,40	0,47	2,12	0,19

Tabela VII.14 – Resultados obtidos após os ensaios de fotocatalise com a série $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

Perovskite	mg AO7_{rem} / g_{cat}			
	0,2 g L ⁻¹		0,5 g L ⁻¹	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
SrTiO_3	1,00	0,28	0,64	0,00
$\text{Sr}_{0,95}\text{Bi}_{0,05}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	8,04	0,00	3,51	0,02
$\text{Sr}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$	10,66	2,09	4,77	0,46

Tabela VII.15 – Resultados obtidos após os ensaios de adsorção com a série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

x	mg AO7_{ad} / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	2,42	0,99	0,93	0,30
0,05	2,16	0,39	1,31	0,09
0,1	2,65	0,37	1,22	0,21
0,3	4,83	1,41	3,25	0,18
0,5	5,58	1,91	1,23	0,12
0,7	0,75	0,13	0,53	0,05
0,9	0,71	0,11	0,47	0,02
0,95	0,91	0,07	0,46	0,09
1	0,83	0,12	1,32	0,67

Tabela VII.16 – Resultados obtidos após os ensaios de fotocatalise com a série $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$

x	mg AO7_{rem} / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,08	0,12
0,05	1,59	0,00	0,62	0,02
0,1	3,00	0,19	0,41	0,02
0,3	4,03	0,70	0,00	0,00
0,5	0,25	0,30	0,13	0,10
0,7	3,27	0,29	0,03	0,04
0,9	1,17	0,29	0,42	0,04
0,95	0,63	0,10	0,81	0,21
1	0,81	0,00	0,54	0,00

Tabela VII.17 – Resultados obtidos após os ensaios de adsorção com a série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

y	mg AO7_{ad} / g_{cat}			
	0,2 g L^{-1}		0,5 g L^{-1}	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	1,54	1,20	1,18	0,33
0,2	2,86	1,75	1,95	0,24
0,4	2,72	0,30	2,82	0,37
0,6	2,13	0,67	1,70	0,13
0,8	1,79	0,64	1,13	0,14
1	2,42	0,99	0,93	0,30

Tabela VII.18 – Resultados obtidos após os ensaios de fotocatalise com a série $\text{LaTi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

y	mg AO7_{rem} / g_{cat}			
	$0,2 \text{ g L}^{-1}$		$0,5 \text{ g L}^{-1}$	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	0,88	1,24	0,04	0,06
0,2	0,06	0,05	0,25	0,04
0,4	0,22	0,28	0,00	0,00
0,6	0,19	0,00	0,24	0,02
0,8	0,25	0,10	0,02	0,03
1	0,00	0,00	0,08	0,12

Apêndice VIII

Métodos de caracterização da amostra de matriz real

O carbono total, carbono orgânico total o carbono inorgânico, foram determinados pelo método de combustão a elevada temperatura, de acordo com o procedimento descrito na Secção 5310 B do *Standard Methods* (Eaton et al. 2005). O azoto total foi determinado por combustão catalítica e deteção por quimioluminescência. As medições destes parâmetros foram realizadas através de um equipamento da Shimadzu TOC-VCPH.

A turbidez foi determinada através de um turbidímetro, de acordo com o procedimento descrito na Secção 2130 B do *Standard Methods* (Eaton et al. 2005).

As determinações dos sólidos totais, suspensos e dissolvidos foram realizadas de acordo com o procedimentos descritos nas respetivas Secções 2540 B, D e C do *Standard Methods* (Eaton et al. 2005).

A técnica de cromatografia iónica foi utiliza para avaliar semi-quantitativamente a presença de iões e catiões. A análise cromatográfica foi efetuada num sistema Shimadzu 20A Prominence, equipado com um detetor de condutividade (CDD 10Avp). Para a determinação dos aniões utilizou-se uma coluna IC I-524A Shodex (4,6 mm ID × 100 mm), com uma fase móvel composta por uma solução de 2,5 mM de ácido ftálico e 2,3 mM de tris(hidroximetil)aminometano, a pH 4. A eluição foi realizada de forma isocrática a um caudal de 1,5 mL min⁻¹. Para a determinação dos catiões utilizou-se uma coluna IC YK-A Shodex (4,6 mm ID × 100 mm), com uma fase móvel composta por uma solução de 5,0 mM de ácido tartárico, 1,0 mM de ácido dipicolínico e 24 mM de ácido bórico. A eluição foi realizada de forma isocrática a um caudal de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura das colunas foi mantida constante a 40 °C e o volume de injeção foi de 20 µL.

Apêndice IX

Espectros da absorvância no UV-vis, da oxitetraciclina e do imidaclopride

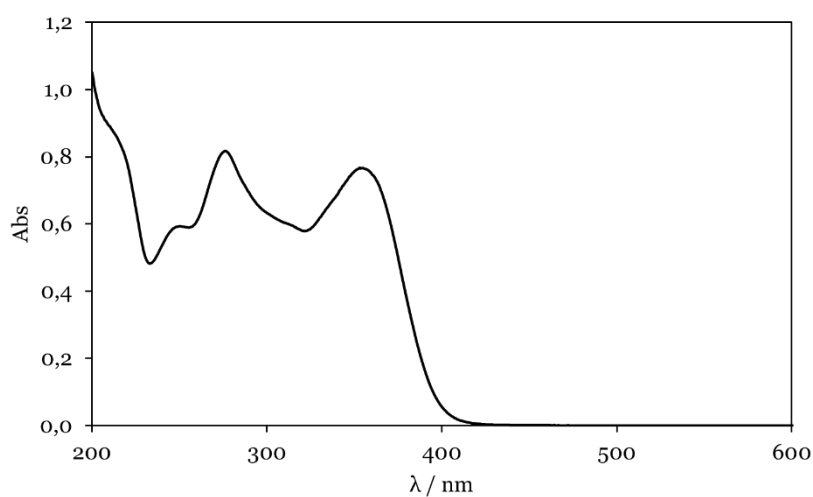


Figura IX.1 – Espectro da absorvância, no UV-vis, da oxitetraciclina (25 mg L⁻¹)

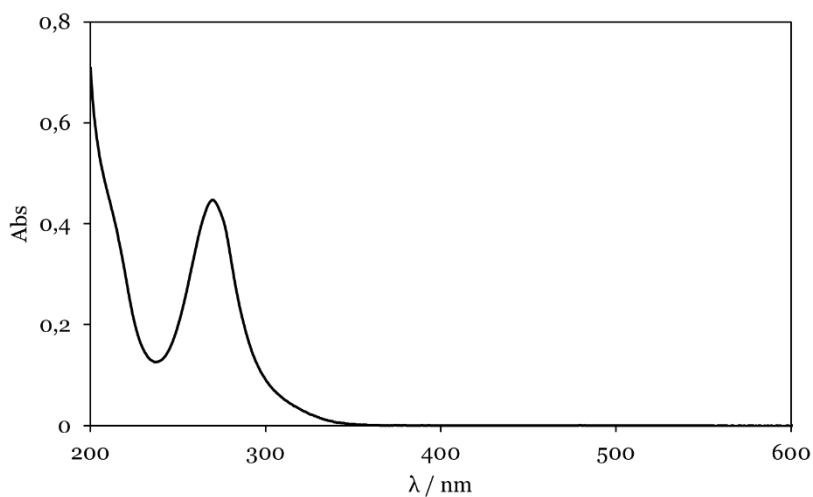
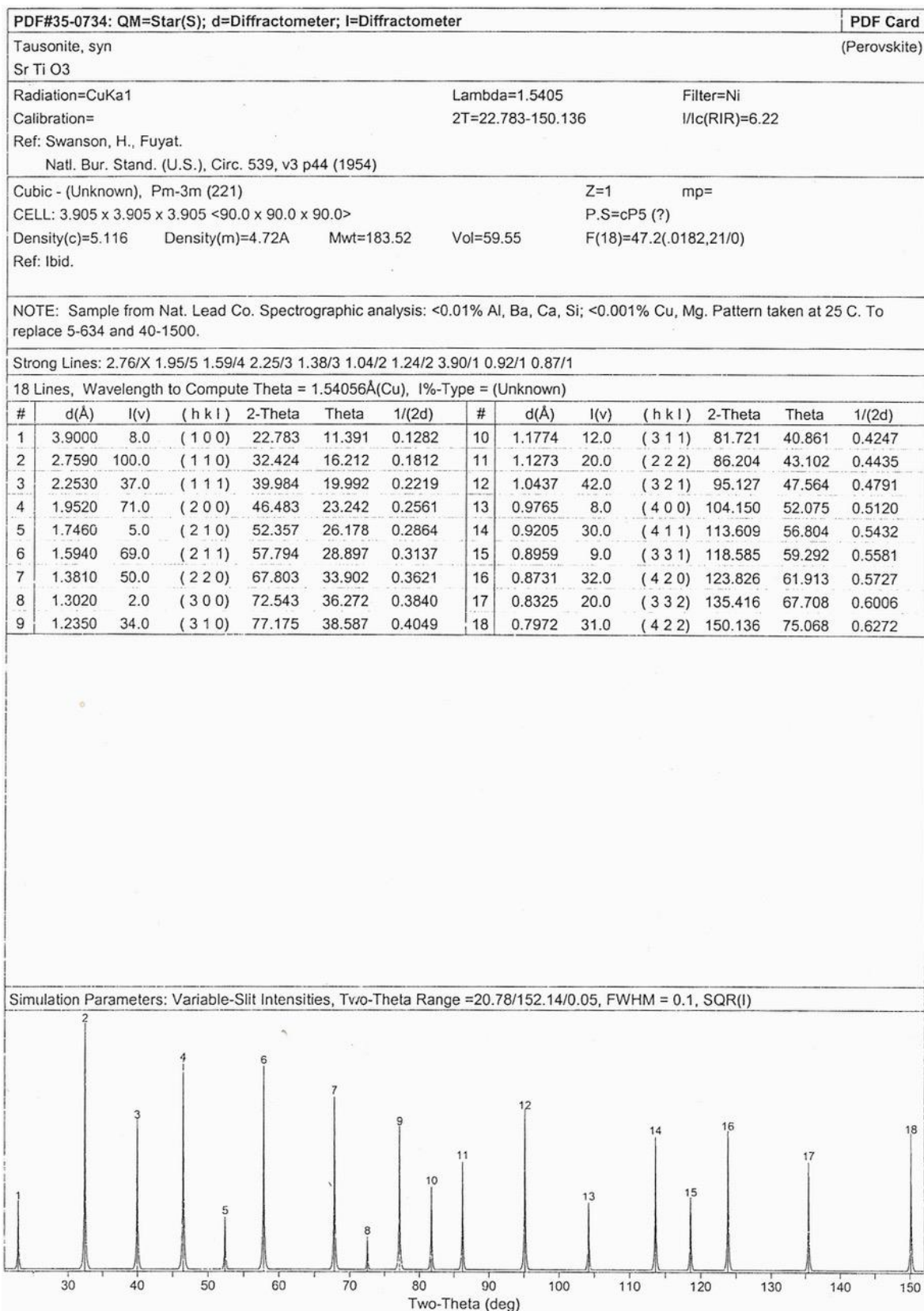
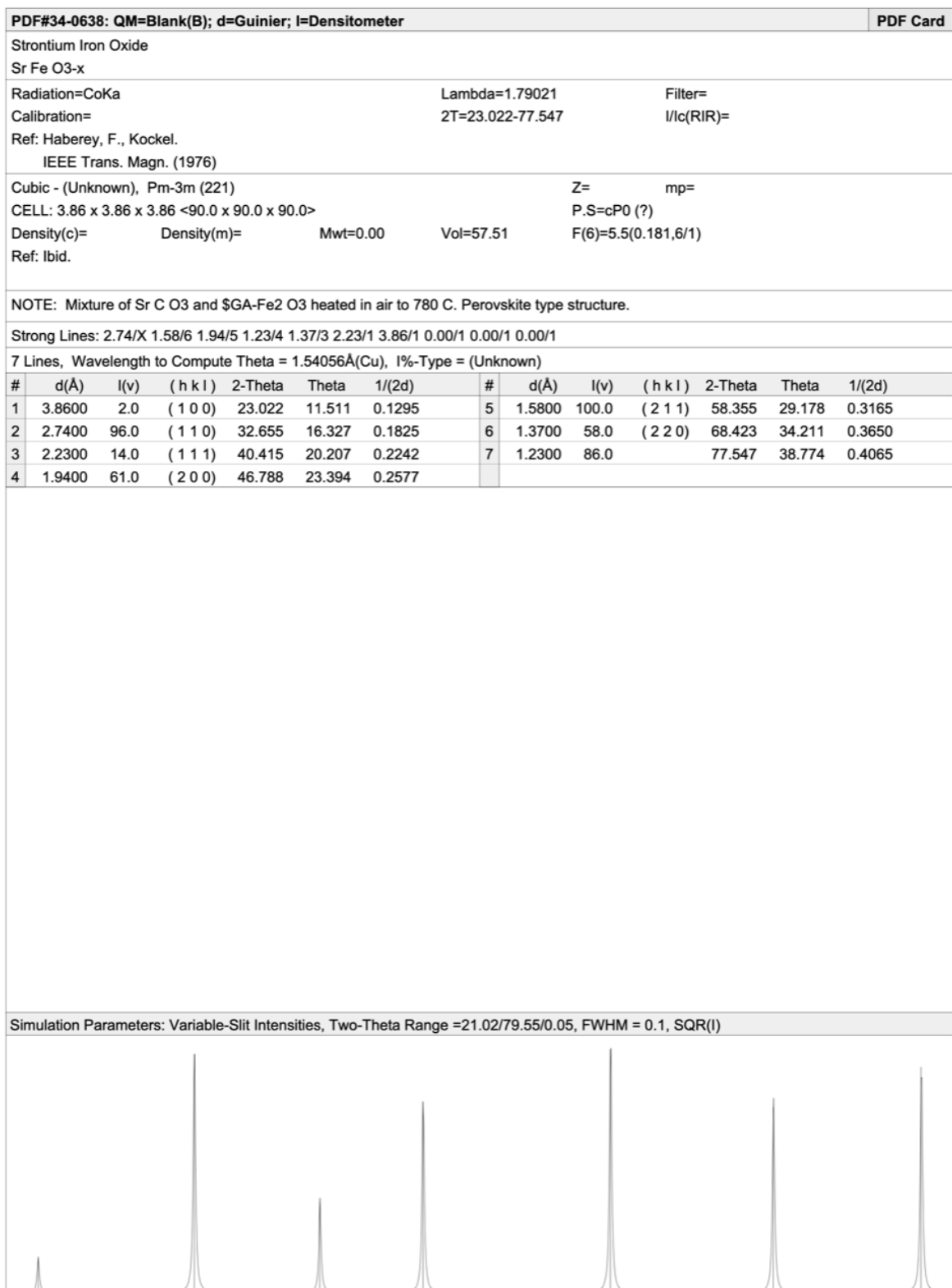


Figura IX.2 – Espectro da absorvância, no UV-vis, do imidaclopride (5 mg L⁻¹)

Anexos





Lanthanum Titanium Oxide
La₂Ti₂O₇

Radiation=CuKα1
Calibration=Internal(Ag)
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, v15 p35 (1978)

Lambda=1.540598
2θ=6.879-62.290

Filter=
I/Ic(RIR)=1.70

Monoclinic - Powder Diffraction, P21/* (11)
CELL: 13.015 x 5.5456 x 7.817 <90.0 x 98.64 x 90.0>
Density(c)=5.782 Density(m)=5.84A Mwt=485.61 Vol=557.80
Ref: Ibid.

Z=4 mp=
P.S=mP44 (?)
F(30)=49.2(.0083,73/0)

NOTE: Made by heating La (C₂H₃O₂)₃ · 1.5 H₂O and TiO₂ at 1400 C for one hour, followed by regrinding and heating to 1500 C for 5 hours. Pattern at 25 C. To replace 27-1182.

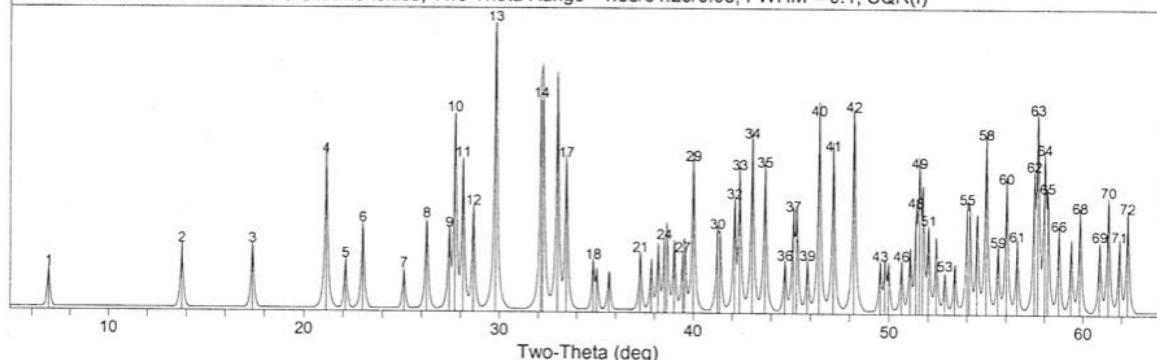
Color: Colorless

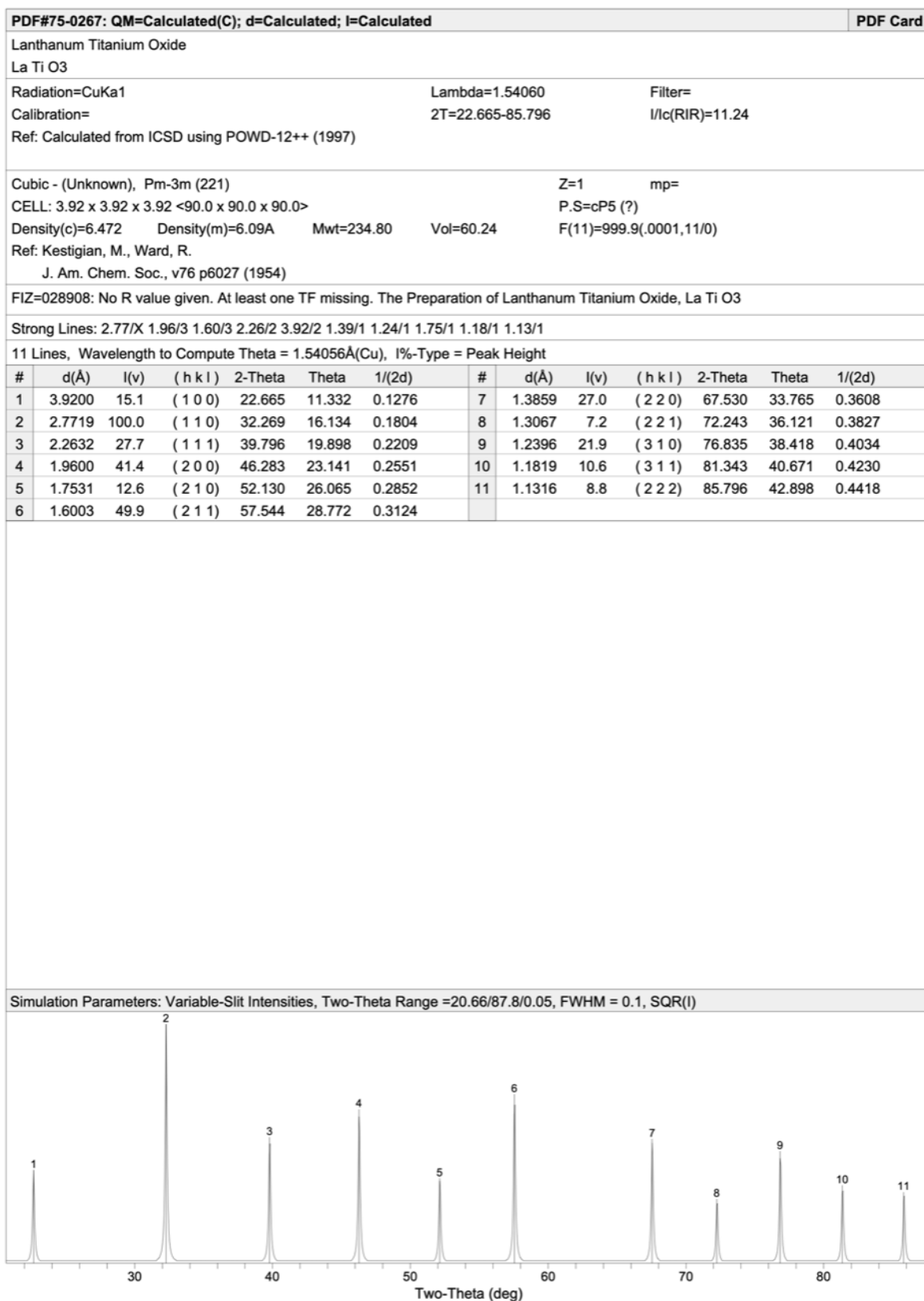
Strong Lines: 3.00/X 2.71/6 3.22/5 2.78/5 2.77/5 4.20/4 3.17/3 1.95/3 1.89/3 2.68/3

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

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

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





PDF#74-2203: QM=Calculated(C); d=Calculated; l=Calculated													PDF Card
Lanthanum Iron Oxide													
La Fe O3													
Radiation=CuKa1				Lambda=1.54060				Filter=					
Calibration=				2T=19.551-89.860				l/lc(RIR)=8.15					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)													
Orthorhombic - (Unknown), Pbnm (62)										Z=4		mp=	
CELL: 5.553 x 5.563 x 7.867 <90.0 x 90.0 x 90.0>										P.S=oP20 (?)			
Density(c)=6.634		Density(m)=6.25A		Mwt=242.75		Vol=243.02		F(30)=30.0(.0145,69/0)					
Ref: Marezio, M., Dernier, P.D.													
Mater. Res. Bull., v6 p23 (1971)													
FIZ=028255: ATF See PDF 82-1958. The Bond Lengths in La Fe O3													
Strong Lines: 2.78/X 1.97/3 1.60/2 3.93/2 2.27/1 1.39/1 1.24/1 1.76/1 3.52/1 1.72/1													
77 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), l%-Type = Peak Height													
#	d(Å)	l(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	l(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	4.5367	0.1	(1 0 1)	19.551	9.776	0.1102	40	1.3695	2.0	(0 2 5)	68.451	34.225	0.3651
2	3.9301	12.1	(1 1 0)	22.606	11.303	0.1272	41	1.3695	2.0	(0 4 1)	68.451	34.225	0.3651
3	3.9301	12.1	(0 0 2)	22.606	11.303	0.1272	42	1.3491	0.2	(1 4 0)	69.635	34.818	0.3706
4	3.5158	2.1	(1 1 1)	25.311	12.656	0.1422	43	1.3469	0.2	(4 1 0)	69.762	34.881	0.3712
5	2.7802	100.0	(1 1 2)	32.170	16.085	0.1798	44	1.3292	0.6	(2 1 5)	70.830	35.415	0.3762
6	2.7802	100.0	(2 0 0)	32.170	16.085	0.1798	45	1.3292	0.6	(3 2 3)	70.830	35.415	0.3762
7	2.6224	1.9	(0 2 1)	34.163	17.081	0.1907	46	1.3276	0.4	(4 1 1)	70.929	35.464	0.3766
8	2.4843	0.2	(2 1 0)	36.126	18.063	0.2013	47	1.3100	3.8	(4 0 2)	72.030	36.015	0.3817
9	2.4843	0.2	(1 2 0)	36.126	18.063	0.2013	48	1.3100	3.8	(3 1 4)	72.030	36.015	0.3817
10	2.3690	1.5	(1 0 3)	37.950	18.975	0.2111	49	1.2922	1.5	(3 3 1)	73.179	36.590	0.3869
11	2.3690	1.5	(2 1 1)	37.950	18.975	0.2111	50	1.2761	0.2	(1 4 2)	74.259	37.129	0.3918
12	2.2683	15.4	(2 0 2)	39.702	19.851	0.2204	51	1.2743	0.2	(4 1 2)	74.382	37.191	0.3924
13	2.2683	15.4	(0 2 2)	39.702	19.851	0.2204	52	1.2438	16.5	(3 3 2)	76.532	38.266	0.4020
14	2.1813	1.3	(1 1 3)	41.357	20.679	0.2292	53	1.2438	16.5	(1 1 6)	76.532	38.266	0.4020
15	2.1021	0.4	(2 1 2)	42.993	21.496	0.2379	54	1.2282	3.6	(2 2 5)	77.680	38.840	0.4071
16	2.1021	0.4	(1 2 2)	42.993	21.496	0.2379	55	1.2282	3.6	(2 4 1)	77.680	38.840	0.4071
17	1.9650	35.4	(2 2 0)	46.157	23.078	0.2544	56	1.2130	0.2	(3 2 4)	78.844	39.422	0.4122
18	1.9650	35.4	(0 0 4)	46.157	23.078	0.2544	57	1.2130	0.2	(2 3 4)	78.844	39.422	0.4122
19	1.9065	3.2	(0 2 3)	47.661	23.831	0.2623	58	1.1981	0.2	(3 0 5)	80.017	40.009	0.4173
20	1.9065	3.2	(2 2 1)	47.661	23.831	0.2623	59	1.1981	0.2	(4 1 3)	80.017	40.009	0.4173
21	1.8035	0.6	(3 0 1)	50.568	25.284	0.2772	60	1.1856	3.5	(2 0 6)	81.034	40.517	0.4217
22	1.8035	0.6	(2 1 3)	50.568	25.284	0.2772	61	1.1856	3.5	(2 4 2)	81.034	40.517	0.4217
23	1.7588	7.0	(2 2 2)	51.947	25.973	0.2843	62	1.1845	2.6	(4 2 2)	81.130	40.565	0.4221
24	1.7588	7.0	(1 1 4)	51.947	25.973	0.2843	63	1.1719	2.4	(3 3 3)	82.185	41.092	0.4266
25	1.7165	4.4	(1 3 1)	53.328	26.664	0.2913	64	1.1719	2.4	(3 1 5)	82.185	41.092	0.4266
26	1.6037	42.5	(3 1 2)	57.411	28.706	0.3118	65	1.1598	0.2	(2 1 6)	83.231	41.615	0.4311
27	1.6037	42.5	(2 0 4)	57.411	28.706	0.3118	66	1.1598	0.2	(1 2 6)	83.231	41.615	0.4311
28	1.5725	1.1	(2 2 3)	58.659	29.330	0.3180	67	1.1355	4.2	(0 4 4)	85.429	42.714	0.4403
29	1.5410	0.2	(2 3 0)	59.982	29.991	0.3245	68	1.1342	4.9	(4 0 4)	85.556	42.778	0.4409
30	1.5410	0.2	(3 2 0)	59.982	29.991	0.3245	69	1.1236	2.2	(2 4 3)	86.561	43.281	0.4450
31	1.5132	0.4	(3 0 3)	61.198	30.599	0.3304	70	1.1125	0.2	(3 4 0)	87.638	43.819	0.4494
32	1.5132	0.4	(2 3 1)	61.198	30.599	0.3304	71	1.1125	0.2	(1 4 4)	87.638	43.819	0.4494
33	1.4607	2.7	(1 1 5)	63.650	31.825	0.3423	72	1.1113	0.3	(4 1 4)	87.756	43.878	0.4499
34	1.4607	2.7	(1 3 3)	63.650	31.825	0.3423	73	1.1113	0.3	(4 3 0)	87.756	43.878	0.4499
35	1.4357	0.2	(3 2 2)	64.896	32.448	0.3483	74	1.1004	0.3	(4 3 1)	88.855	44.428	0.4544
36	1.4357	0.2	(2 3 2)	64.896	32.448	0.3483	75	1.1004	0.3	(3 2 5)	88.855	44.428	0.4544
37	1.3901	20.4	(2 2 4)	67.300	33.650	0.3597	76	1.0907	2.0	(3 3 4)	89.860	44.930	0.4584
38	1.3901	20.4	(0 4 0)	67.300	33.650	0.3597	77	1.0907	2.0	(2 2 6)	89.860	44.930	0.4584
39	1.3882	8.8	(4 0 0)	67.402	33.701	0.3602							

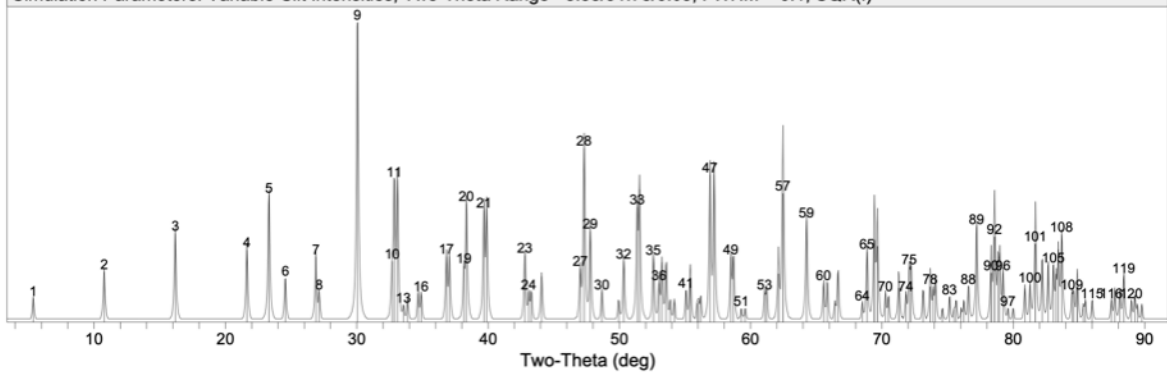
PDF#73-2181: QM=Calculated(C); d=Calculated; I=Calculated													PDF Card	
Bismuth Titanium Oxide Bi4 Ti3 O12														
Radiation=CuKa1					Lambda=1.54060					Filter=				
Calibration=					2T=5.378-89.782					I/Ic(RIR)=12.05				
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)														
Orthorhombic - (Unknown), Fmmm (69) CELL: 5.41 x 5.448 x 32.84 <90.0 x 90.0 x 90.0> Density(c)=8.038 Density(m)=7.850 Mwt=1171.61 Vol=967.92										Z=4 mp= P.S=oF76 (?) F(30)=999.9(.0000,33/0)				
Ref: Aurivillius, B. Ark. Kemi, v1 p499 (1949)														
FIZ=024735: Calc. density unusual but tolerable. No R value given. At least one TF missing. Mixed bismuth oxides with layer lattices. II. Structure of Bi4 Ti3 O12														
Strong Lines: 2.97/X 3.81/2 1.92/2 2.72/2 2.71/2 5.47/2 1.62/1 1.61/1 2.35/1 1.77/1														
123 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = Peak Height														
#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta
1	16.4200	0.6	(0 0 2)	5.378	39	1.7007	0.5	(1 3 3)	53.863	77	1.2927	1.1	(0 4 8)	73.149
2	8.2100	2.8	(0 0 4)	10.767	40	1.6914	0.5	(3 1 3)	54.182	78	1.2846	1.4	(4 0 8)	73.688
3	5.4733	8.7	(0 0 6)	16.181	41	1.6653	1.1	(1 3 5)	55.102	79	1.2846	1.4	(1 3 17)	73.688
4	4.1050	5.8	(0 0 8)	21.631	42	1.6566	1.6	(3 1 5)	55.416	80	1.2812	1.2	(3 1 17)	73.912
5	3.8128	17.8	(1 1 1)	23.310	43	1.6566	1.6	(2 2 10)	55.416	81	1.2786	1.9	(3 3 1)	74.088
6	3.6225	2.1	(1 1 3)	24.554	44	1.6420	0.4	(0 0 20)	55.953	82	1.2709	0.2	(3 3 3)	74.611
7	3.3142	4.7	(1 1 5)	26.879	45	1.6393	0.5	(0 2 16)	56.055	83	1.2631	0.7	(0 0 26)	75.156
8	3.2840	1.0	(0 0 10)	27.131	46	1.6351	0.7	(2 0 16)	56.211	84	1.2581	0.2	(0 4 10)	75.506
9	2.9710	100.0	(1 1 7)	30.053	47	1.6162	24.1	(1 3 7)	56.927	85	1.2560	0.5	(3 3 5)	75.655
10	2.7367	4.1	(0 0 12)	32.695	48	1.6083	24.2	(3 1 7)	57.234	86	1.2506	0.2	(4 0 10)	76.040
11	2.7240	22.6	(0 2 0)	32.852	49	1.5760	4.7	(1 1 19)	58.516	87	1.2477	0.5	(2 2 20)	76.245
12	2.7050	22.5	(2 0 0)	33.089	50	1.5714	4.7	(2 2 12)	58.705	88	1.2428	1.4	(1 1 25)	76.599
13	2.6690	0.3	(2 0 2)	33.548	51	1.5570	0.2	(1 3 9)	59.303	89	1.2345	10.1	(3 3 7)	77.211
14	2.6448	0.6	(1 1 9)	33.865	52	1.5499	0.2	(3 1 9)	59.603	90	1.2198	2.7	(0 4 12)	78.322
15	2.5854	0.9	(0 2 4)	34.667	53	1.5159	1.0	(0 2 18)	61.081	91	1.2198	2.7	(1 3 19)	78.322
16	2.5691	0.9	(2 0 4)	34.893	54	1.5126	1.2	(2 0 18)	61.229	92	1.2165	8.1	(2 4 0)	78.572
17	2.4387	4.8	(0 2 6)	36.826	55	1.4927	2.6	(0 0 22)	62.131	93	1.2165	8.1	(3 1 19)	78.572
18	2.4250	4.8	(2 0 6)	37.041	56	1.4927	2.6	(1 3 11)	62.131	94	1.2132	4.2	(2 4 2)	78.830
19	2.3567	3.5	(1 1 11)	38.156	57	1.4855	18.4	(3 1 11)	62.469	95	1.2114	5.4	(4 2 0)	78.967
20	2.3457	15.6	(0 0 14)	38.341	58	1.4855	18.4	(2 2 14)	62.469	96	1.2081	2.7	(4 2 2)	79.225
21	2.2697	13.9	(0 2 8)	39.677	59	1.4483	11.5	(1 1 21)	64.264	97	1.2034	0.2	(2 4 4)	79.600
22	2.2587	14.3	(2 0 8)	39.879	60	1.4226	1.7	(1 3 13)	65.565	98	1.1984	0.2	(4 2 4)	79.994
23	2.1102	4.9	(1 1 13)	42.818	61	1.4172	1.7	(3 1 13)	65.847	99	1.1875	1.3	(2 4 6)	80.879
24	2.0966	1.0	(0 2 10)	43.110	62	1.4063	0.4	(0 2 20)	66.425	100	1.1828	1.5	(4 2 6)	81.272
25	2.0879	1.0	(2 0 10)	43.299	63	1.4019	2.8	(2 2 16)	66.658	101	1.1779	6.8	(2 2 22)	81.683
26	2.0525	2.3	(0 0 16)	44.084	64	1.3683	0.4	(0 0 24)	68.518	102	1.1779	6.8	(0 4 14)	81.683
27	1.9306	3.2	(0 2 12)	47.029	65	1.3620	5.5	(0 4 0)	68.881	103	1.1717	4.3	(4 0 14)	82.205
28	1.9194	33.6	(2 2 0)	47.320	66	1.3525	7.5	(4 0 0)	69.434	104	1.1664	3.6	(2 4 8)	82.663
29	1.9018	9.2	(1 1 15)	47.786	67	1.3525	7.5	(1 3 15)	69.434	105	1.1619	3.6	(4 2 8)	83.054
30	1.8690	1.0	(2 2 4)	48.678	68	1.3486	6.4	(4 0 2)	69.663	106	1.1595	2.6	(1 1 27)	83.261
31	1.8244	0.5	(0 0 18)	49.947	69	1.3486	6.4	(3 1 15)	69.663	107	1.1575	5.9	(1 3 21)	83.432
32	1.8113	4.1	(2 2 6)	50.336	70	1.3383	0.9	(1 1 23)	70.282	108	1.1546	8.5	(3 1 21)	83.692
33	1.7775	14.7	(0 2 14)	51.361	71	1.3345	0.7	(4 0 4)	70.508	109	1.1459	1.0	(0 2 26)	84.477
34	1.7722	19.6	(2 0 14)	51.526	72	1.3217	1.3	(0 4 6)	71.295	110	1.1445	1.0	(2 0 26)	84.606
35	1.7387	4.6	(2 2 8)	52.593	73	1.3217	1.3	(2 2 18)	71.295	111	1.1415	1.3	(2 4 10)	84.876
36	1.7256	1.7	(1 1 17)	53.024	74	1.3130	0.9	(4 0 6)	71.840	112	1.1415	1.3	(3 3 13)	84.876
37	1.7192	4.0	(1 3 1)	53.236	75	1.3091	3.4	(0 2 22)	72.090	113	1.1365	0.3	(4 2 10)	85.335
38	1.7097	3.8	(3 1 1)	53.557	76	1.3069	3.6	(2 0 22)	72.226	114	1.1349	0.5	(0 4 16)	85.490

Bismuth Titanium Oxide

Bi4 Ti3 O12

#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta
115	1.1293	0.5	(4 0 16)	86.009	118	1.1077	1.1	(4 2 12)	88.114	121	1.0965	0.8	(3 1 23)	89.252
116	1.1142	0.5	(2 2 24)	87.472	119	1.1048	2.4	(3 3 15)	88.413	122	1.0947	0.3	(0 0 30)	89.443
117	1.1116	1.1	(2 4 12)	87.726	120	1.0990	0.5	(1 3 23)	88.994	123	1.0914	0.3	(0 4 18)	89.782

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =3.38/91.78/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)



Bismuth Iron Oxide

Bi (Fe O₃)

Radiation=CuKα1

Lambda=1.54060

Filter=

Calibration=

2T=22.417-89.488

I/c(RIR)=8.70

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

Rhombohedral - Powder Diffraction, R3c (161)

Z=6

mp=

CELL: 5.5775 x 5.5775 x 13.8616 <90.0 x 90.0 x 120.0>

P.S=hR10 (?)

Density(c)=8.344 Density(m)=8.38A Mwt=312.83 Vol=373.44

F(30)=415.2(.0023,32/0)

Ref: Sosnowska, I., Przenioslo, R., Fischer, P., Murashov, V.A.

J. Magn. Magn. Mater., v160 p384 (1996)

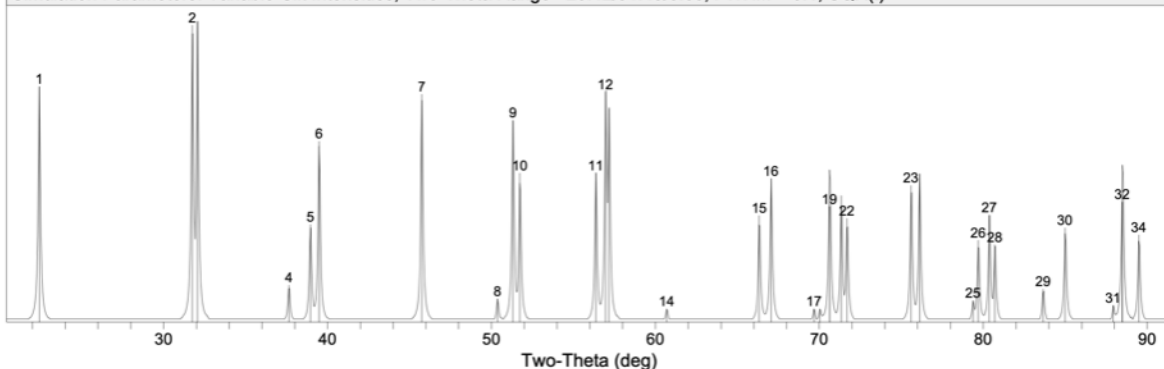
FIZ=082614: MAG. RVP. ITF See ICSD 74-2016 and ICSD 82-1254. Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of Bi Fe O₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}Fe O₃

Strong Lines: 2.79/X 2.82/X 3.96/9 1.98/4 1.62/3 2.28/3 1.61/3 1.78/3 1.77/2 1.63/1

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

#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	3.9628	61.4	(0 1 2)	22.417	11.208	0.1262	18	1.3423	0.2	(2 1 7)	70.041	35.020	0.3725
2	2.8157	97.5	(1 0 4)	31.753	15.877	0.1776	19	1.3324	14.7	(1 0 10)	70.637	35.319	0.3753
3	2.7887	100.0	(1 1 0)	32.068	16.034	0.1793	20	1.3324	14.7	(1 3 1)	70.637	35.319	0.3753
4	2.3876	1.5	(1 1 3)	37.643	18.821	0.2094	21	1.3209	17.7	(0 3 6)	71.342	35.671	0.3785
5	2.3103	10.5	(0 0 6)	38.952	19.476	0.2164	22	1.3153	11.9	(3 1 2)	71.693	35.847	0.3801
6	2.2806	36.1	(2 0 2)	39.480	19.740	0.2192	23	1.2568	20.6	(1 2 8)	75.599	37.799	0.3978
7	1.9814	57.5	(0 2 4)	45.754	22.877	0.2523	24	1.2495	24.3	(1 3 4)	76.114	38.057	0.4001
8	1.8100	0.6	(2 1 1)	50.372	25.186	0.2762	25	1.2062	0.5	(3 1 5)	79.374	39.687	0.4145
9	1.7791	45.1	(1 1 6)	51.312	25.656	0.2810	26	1.2022	7.4	(0 2 10)	79.690	39.845	0.4159
10	1.7654	24.5	(1 2 2)	51.737	25.869	0.2832	27	1.1938	12.6	(2 2 6)	80.367	40.184	0.4188
11	1.6309	24.6	(0 1 8)	56.366	28.183	0.3066	28	1.1896	6.6	(0 4 2)	80.705	40.353	0.4203
12	1.6152	58.6	(2 1 4)	56.965	28.482	0.3096	29	1.1551	1.2	(0 0 12)	83.646	41.823	0.4329
13	1.6101	50.2	(3 0 0)	57.163	28.581	0.3105	30	1.1403	9.8	(4 0 4)	84.986	42.493	0.4385
14	1.5247	0.2	(1 2 5)	60.688	30.344	0.3279	31	1.1096	0.3	(1 3 7)	87.926	43.963	0.4506
15	1.4079	12.5	(2 0 8)	66.340	33.170	0.3551	32	1.1040	15.9	(2 1 10)	88.488	44.244	0.4529
16	1.3944	22.8	(2 2 0)	67.067	33.533	0.3586	33	1.1040	15.9	(3 2 1)	88.488	44.244	0.4529
17	1.3482	0.2	(1 1 9)	69.686	34.843	0.3709	34	1.0942	8.4	(2 3 2)	89.488	44.744	0.4569

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =20.42/91.49/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)



Strontium Lanthanum Titanium Oxide

Sr La₂ Ti₂ O₈

Radiation=CuKα1

Lambda=1.5406

Filter=

Calibration=

2θ=11.031-59.136

I/I_c(RIR)=

Ref: Sidorova, O. et al.

Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), v27 p1107 (1982)

(Unknown) - (Unknown),

Z=

mp=

P.S=

Density(c)=

Density(m)=

Mwt=589.23

Vol=0.00

Ref: Ibid.

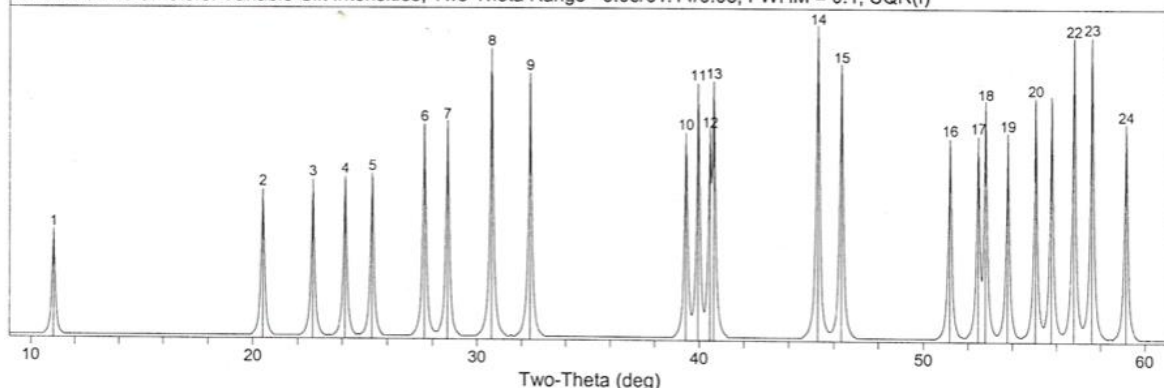
NOTE: O assigned because of lack of indexing.

Strong Lines: 2.91/X 2.76/8 2.00/8 3.23/6 3.11/6 2.26/6 2.22/6 1.96/6 1.62/6 1.60/6

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

#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	8.0140	12.0		11.031	5.516	0.0624	13	2.2180	68.0		40.643	20.321	0.2254
2	4.3410	23.0		20.442	10.221	0.1152	14	2.0010	100.0		45.281	22.640	0.2499
3	3.9200	26.0		22.665	11.332	0.1276	15	1.9580	77.0		46.333	23.166	0.2554
4	3.6870	27.0		24.118	12.059	0.1356	16	1.7830	42.0		51.191	25.595	0.2804
5	3.5150	28.0		25.317	12.659	0.1422	17	1.7430	43.0		52.454	26.227	0.2869
6	3.2250	47.0		27.637	13.818	0.1550	18	1.7330	58.0		52.780	26.390	0.2885
7	3.1100	48.0		28.680	14.340	0.1608	19	1.7030	44.0		53.784	26.892	0.2936
8	2.9140	86.0		30.655	15.328	0.1716	20	1.6670	60.0		55.042	27.521	0.2999
9	2.7630	72.0		32.375	16.188	0.1810	21	1.6470	61.0		55.768	27.884	0.3036
10	2.2850	44.0		39.401	19.700	0.2188	22	1.6200	93.0		56.781	28.391	0.3086
11	2.2550	67.0		39.947	19.974	0.2217	23	1.5990	94.0		57.596	28.798	0.3127
12	2.2270	45.0		40.471	20.236	0.2245	24	1.5610	48.0		59.136	29.568	0.3203

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =9.03/61.14/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)



Bismuth Titanium Oxide		
Bi4 Ti3 O12		
Radiation=CuKα	Lambda=1.5418	Filter=Ni
Calibration=Internal(Quartz)	2T=10.754-47.123	I/c(RIR)=
Ref: Yamaguchi, O., Maruyama, N., Hirota, K. Br. Ceram. Trans. J., v90 p111 (1991)		
Tetragonal - Powder Diffraction, C		Z=4 mp=
CELL: 5.46 x 5.46 x 32.81 <90.0 x 90.0 x 90.0>		P.S=tP38 (?)
Density(c)=7.956	Density(m)=8.28A	Mwt=1171.61 Vol=489.06 F(13)=16.5(.0168,47/0)
Ref: Ibid.		

NOTE: Bi Cl3 and Ti (O C3 H7)4 were dissolved in ethanol and propanol, respectively. The 2 solutions were mixed and then added to a solution of sodium in isopropanol. The mixture was refluxed for 5 hours at 82 C. Aqueous ammonia was added to the mixture at room temperature and it was stirred and slowly heated to 70 C. The hydrolysis product was separated by filtration and washed several times in water at 70 C and dried. The product was crystallized at 550 C. See 35-795 for orthorhombic form which reports that the orthorhombic to high temperature tetragonal change takes place at 676 C. Z from orthorhombic form.

Strong Lines: 2.98/X 2.72/4 1.93/2 3.84/2 2.27/2 4.09/1 5.47/1 3.33/1 2.36/1 8.22/1

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

#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(v)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)
1	8.2200	1.0	(0 0 4)	10.754	5.377	0.0608	8	2.9800	100.0	(1 1 7)	29.960	14.980	0.1678
2	5.4700	3.0	(0 0 6)	16.190	8.095	0.0914	9	2.7210	44.0	(2 0 1)	32.889	16.445	0.1838
3	4.0900	7.0	(0 0 8)	21.711	10.855	0.1222	10	2.4420	4.0	(2 0 6)	36.774	18.387	0.2048
4	3.8400	12.0	(1 1 1)	23.143	11.572	0.1302	11	2.3600	6.0	(1 1 11)	38.100	19.050	0.2119
5	3.6400	2.0	(1 1 3)	24.434	12.217	0.1374	12	2.2710	20.0	(2 0 8)	39.654	19.827	0.2202
6	3.6400	2.0	(0 0 9)	24.434	12.217	0.1374	13	1.9300	5.0	(0 0 17)	47.045	23.522	0.2591
7	3.3300	4.0	(1 1 5)	26.749	13.375	0.1502	14	1.9270	31.0	(2 2 1)	47.123	23.561	0.2595

Simulation Parameters: Variable-Slit Intensities, Two-Theta Range =8.75/49.12/0.05, FWHM = 0.1, SQR(I)

