



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

GISLAYNE SABRINA DE LIRA PAES

**APLICAÇÃO DO SISTEMA $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE
REMAZOL VERMELHO**

**CAMPINA GRANDE
2016**

GISLAYNE SABRINA DE LIRA PAES

**APLICAÇÃO DO SISTEMA $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE
REMAZOL VERMELHO**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves.

**CAMPINA GRANDE
2016**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

P126a Paes, Gislayne Sabrina de Lira.
Aplicação do sistema SrZrxSn1-xO3 na degradação do corante remazol vermelho [manuscrito] / Gislayne Sabrina de Lira Paes. - 2016.
57 p. : il. color.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química".

1. Corantes têxteis. 2. Efluentes têxteis. 3. Tratamento de efluentes. 4. Fotocatálise heterogênea. 5. Perovskitas. I. Título.
21. ed. CDD 660

GESILAYNE SABRINA DE LIRA PAES

APLICAÇÃO DO SISTEMA $Sr/Ti_2Sn_{1-x}O_3$ NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE
REMAZOL VERMELHO


Trabalho de Conclusão de Curso em
Química Industrial da Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito
parcial à obtenção do título de Bacharel
em Química Industrial.

Área de concentração: Química
Inorgânica

Aprovada em: 17 / 10 / 2016

BANCA EXAMINADORA


Prof.ª Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)


Prof.ª Msc. Míria Janaina de Oliveira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)


Prof.ª Dra. Sivanara Andrade Elétrício Nunes
Instituto Nacional de Serraria (INSA)

DEDICATÓRIA

Jesus Cristo, aos meus pais e meu esposo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jesus Cristo por todo cuidado, amor, atenção em todos os momentos da minha vida e em especial na graduação, onde a cada momento me mostrava que seria possível;

Aos meus pais amados, Salomão Paes de Lira e Gresse de Lira Paes, que sempre estiveram ao meu lado me ajudando, incentivando com suas palavras certas na hora certa;

Ao meu esposo amado, Tiago Bertoldo, por toda paciência, ajuda, compreensão pelo incentivo e por acreditar em mim;

Aos meus irmão Thiago e Geyce, por estarem sempre ao meu lado me aconselhando, orando por mim e por ouvir minhas explicações sobre a beleza da química;

Aos meus familiares, em especial aos meus primos- irmãos Wilson Júnior, Livia Carla, Ewerton Correia pela amizade, carinho, pelas orações. A minha avó Zezé, meu tio Gel e Tito (in memoriam) por terem participado da minha criação sendo exemplo de pessoas honestas e trabalhadoras;

A Profa. Mary Cristina Ferreira Alves pela excelente orientação, atenção. Agradeço bastante pela sensibilidade e compressão durante a graduação, na sala de aula, e, principalmente durante a iniciação científica, onde passei por vários momentos e a senhora sempre esteve disposta a ouvir e ajudar. Levarei os seus ensinamentos por onde caminhar;

Aos colegas de graduação, Katharina Sophia, Ana Paula, Fernanda Amorim, Elibe Souza, Raquel Costa e Rayssa Motta pelo companheirismo, por dividirem comigo as centenas de manhãs, tardes e noites de estudo e amizade;

Aos colegas do grupo de pesquisa Joandson Aníbal, Geovânia Cordeiro, Cynthia Ribeiro, Fellype Diorgennes, Yohanna Klafke e Emanuela Coutinho pela ajuda, por dividir os dias de trabalho, os tornando mais agradáveis e descontraídos.

A Katiane por ter me acolhido e me ensinado com tanta atenção e cuidado;

A Joandson Aníbal pela disponibilidade de me ajudar em todos os momento durante a pesquisa o que contribuiu grandemente para a realização deste trabalho;

A todos os professores que contribuíram para minha formação;

As professoras da banca examinadora que aceitaram prontamente o convite, o que me deixou bastante lisonjeada pois tenho uma grande admiração;

A todos que de forma direta e indireta contribuíram para a realização deste trabalho;

Obrigada!

Quanto mais me aprofundo na Ciência mais me aproximo de Deus.
Albert Einstein

RESUMO

A contaminação das águas dos rios, mares, lagos e oceanos têm sido um dos maiores problemas da sociedade moderna, causado em parte pelas atividades industriais. Nesse contexto o setor têxtil é gerador de uma grande quantidade de efluentes caracterizado por uma elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos, que, dependendo do corante empregado, pode também conter substâncias mutagênicas e carcinogênicas. Esses efluentes ao penetrar nos corpos hídricos absorvem luz solar, que impedem a fotossíntese das plantas aquáticas comprometendo o ecossistema. Existem vários processos de tratamento deste tipo de poluente, como o biológico, físico-químico ou combinações destes. No entanto, estes processos têm apresentado uma baixa eficiência ou apenas transferem o problema de uma fase para outra. Desta forma, a utilização de técnicas mais eficientes que promovam a completa destruição das moléculas de corantes, se faz necessária. Os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo largamente utilizados, especialmente a fotocatalise heterogênea que se destaca como uma forma eficiente de remediação ambiental, podendo ser utilizada para a degradação de efluentes contendo corantes têxteis. No presente trabalho o sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ foi sintetizado para a aplicação em processos fotocatalíticos na degradação do corante Remazol Vermelho RB 133%. As perovskitas de estannatos e zirconatos puras e modificadas são de fundamental importância tecnológica devido às propriedades dielétricas favorecidas pelas distorções e inclinações cooperativas de seus octaedros. As amostras foram obtidas com êxito pelo método dos precursores poliméricos a 700 °C por 2 horas em atmosfera de ar. Foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho, UV-Visível e Raman. Os padrões de DRX das amostras revelaram desordem a longo alcance em função da substituição de Sn^{4+} por Zr^{4+} no sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$. Este comportamento pode estar relacionado com a acomodação do Zr^{4+} no sítio octaédrico da estrutura perovskita. Por outro lado, os espectros Raman apresentaram maior grau de simetria a curto alcance (ordem a curto alcance) na região do formador de rede (sítio octaedro), e menor grau de simetria (desordem a curto alcance) na região do modificador de rede (sítio dodecaedro), em função da ocupação simultânea dos cátions Zr^{4+} e Sn^{4+} no sistema cristalino da perovskita modificada. Os espectros de absorção de UV-Vis apresentam valores de *band gap* variando de 3.9 a 5.2 eV, em função do aumento da quantidade de Zr^{4+} , diferentes graus de distorção na estrutura perovskita, são observadas modificando as estruturas de banda dos materiais. As propriedades fotocatalíticas foram testadas para o sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ no processo de degradação do corante Vermelho RB 133%. Foi observado que a medida que a concentração do cátions Zr^{4+} aumenta o sistema apresenta uma maior eficiência chegando a 100% de degradação, nos testes fotocatalíticos realizados com tempo reacional de 6 horas.

Palavras chave: Perovskitas. Fotocatálise Heterogênea. Método de Pechini.

ABSTRACT

The contamination of waters of the rivers, seas, lakes and oceans have been one of the biggest problems of modern society, caused in part by industrial activities. In this context the textile industry is the generator of a large amount of effluent characterized by a high organic load, strong color and toxic chemicals which, depending on the dye used, it may also contain mutagenic, carcinogenic substances. As these effluent penetrate into water bodies absorb sunlight, preventing photosynthesis of aquatic plants that compromises the ecosystem. There are various processes for treating this type of pollutant, such as biological, physicochemical or combinations thereof. However, it has shown low efficiency or it merely transfers the problem from one phase to another. This way, the use of more efficient techniques that promote the complete destruction of dye molecules is required. Advanced oxidation processes (AOP) have been widely used and especially the heterogeneous photocatalysis which stands as an effective form of environmental remediation and may be used for the degradation of effluents containing textile dyes. Semiconductors as photocatalysts are used in POAs. In this research the $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ system was synthesized for being used in photocatalytic processes in degradation of Red Remazol Red RB dye 133%. The perovskites of stannates, pure and modified zirconates are of fundamental technological importance due to the dielectric properties favored by the distortions and inclinations cooperatives of their octahedra. The samples were successfully obtained by the polymeric precursor at 700 ° C for 2 hours in air atmosphere. They were characterized by diffraction X-ray (XRD), infrared spectroscopy (IR), UV-visible and Raman spectroscopy. The XRD patterns of the samples revealed the long range disorder due to the substitution of Sn^{4+} by Zr^{4+} for $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ system, this behavior may be related to Zr^{4+} accommodation in the octahedral site of the perovskite structure. On the other hand, the Raman spectra showed a higher degree of symmetry at short range (order short-range) the network-forming region (octahedron site), and lower degree of symmetry (disorder at short range) in the network modifier region (dodecahedron site), due to the simultaneous occupation of cations Zr^{4+} and Sn^{4+} in the crystalline system of the modified perovskite. UV-Vis absorption spectra show band gap values ranging from 3.9 to 5.2 eV, due to the increasing amount of Zr^{4+} , different degrees of distortion in the perovskite structure is observed by modifying the material web structures. The photocatalytic properties were tested for $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ system in the Red RB 133% dye degradation process. It has been observed that as the concentration of cations Zr^{4+} increases the system shows a higher efficiency reaching 100% degradation in photocatalytic tests performed with reaction time of 6h.

Keywords: Perovskite. Heterogeneous photocatalysis. Pechini method.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.2.1. Estrutura química característica de um azocorante.....	18
Figura 3.2.2 Estrutura molecular do corante Remazol Vermelho RB133%.....	19
Figura 3.4.1. Mecanismo simplificado da fotocatalise heterogênea.....	25
Figura 3.4.1.1 Representação da estrutura cúbica perovskita.....	27
Figura 3.4.1.2. Representação da simetria ortorrômbica perovskita.....	28
Figura 4.1.1 Representação esquemática das reações que ocorrem no método dos Precursores Poliméricos.....	30
Figura 4.1.2 Fluxograma da síntese do Citrato de Estanho.....	32
Figura 4.1.3 Fluxograma da síntese do Citrato de Zircônio.....	33
Figura 4.1.4 Fluxograma da síntese de $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50, 0,75$ e 1) pelo Método dos Precursores Poliméricos.....	34
Figura 5.1.1 Difratoograma de raios-X do sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.....	38
Figura 5.1.2 Valores de FWHM do $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ em função da concentração de Zr^{4+}	39
Figura 5.2.1 Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras: $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.....	40
Figura 5.3.1 Os espectros de Raman para as amostras dos sistemas $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.....	41
Figura 5.4.1. Curvas de absorção sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.....	43
Figura 5.5.1 Curvas de absorção do corante Remazol Vermelho RB133% da as amostras (a) SrSnO_3 , (b) $\text{SrZr}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{O}_3$, (c) $\text{SrZr}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{O}_3$, (d) $\text{SrZr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{O}_3$, (e) SrZrO_3 em função do tempo de degradação.....	45
Figura 5.5.2 Eficiência da gradação do corante Remazol Vermelho RB 133% em função da concentração de Zr^{4+} no sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.2.1. Classificação dos corantes têxteis segundo a estrutura química.....	17
Tabela 3.2.2 Classificação do corantes têxteis segundo sua fixação com as fibras têxteis.....	17
Tabela 4.1.1 Reagentes utilizados da síntese do semicondutor.....	31
Tabela 5.4.1 Valores de energia do gap em função da concentração para as amostras $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ tratadas a 700 °C por 2 horas.....	44

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química

Abit – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

BC– Banda de condução

BV – Banda de valência

D – Doador de elétrons

DRX – Difractometria de raios -X

e^- – Elétron

E_g – Energia de *band gap*

eV – Elétron-volt

h^+ – Buraco ou lacuna

IV – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

JCPDS – Comissão mista sobre normas em difração de pós. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

pH – Potencial Hidrogeniônico

POAs – Processos Oxidativos Avançado

R – Receptor de elétron

RB- Remazol Vermelho

SC – Semicondutor

UV-C – Radiação ultravioleta que predispõe o câncer, do inglês Ultraviolet Cancer

UV-Visível – Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 GERAL.....	14
2.2 ESPECÍFICO.....	14
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1 CORANTES TÊXTEIS.....	15
3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS.....	16
3.3 EFLUENTES TÊXTEIS.....	20
3.3.1 Métodos de Tratamento de Efluentes Têxteis.....	20
3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	23
3.4.1 Semicondutores.....	25
4 METODOLOGIA.....	30
4.1 PREPARO DO SEMICONDUTOR $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	35
4.2.1 Difração de Raios X.....	35
4.2.2 Espectroscopia De Absorção na Região do Infravermelho.....	35
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	36
4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível.....	36
4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	38
5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	40
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	41
5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	43
5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS COM O SISTEMA $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%.....	44
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

O processo de industrialização consolidado e a predominância de uma cultura de consumo no planeta, desencadeia problemas ambientais cada vez maiores, vinculados à destinação incorreta de resíduos (SALEM, 2010; RAWAT et al., 2016).

Nesta perspectiva, os efluentes têxteis constituem um problema ambiental uma vez que, apresentam elevada quantidade de carga orgânica e de cor, que podem causar danos irreparáveis ao meio ambiente uma vez que, afeta diretamente os rios, lagos, reservatórios de água de maneira geral, e conseqüentemente à saúde pública (ZAHARIA e SUTEU, 2012). A forte coloração destes corpos hídricos desencadeia a diminuição da absorção da incidência de luz solar prejudicando o processo de fotossíntese.

Os efluentes das indústrias têxteis são um dos principais responsáveis pelas alterações da qualidade dos corpos receptores. Estima-se que pelo menos 20% dos corantes utilizados sejam descartados em afluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de tingimento (RAWAT et al., 2016; MARIN, 2015).

Entre os diversos corantes utilizados nas indústrias têxteis, o tipo azo apresenta um ou mais grupos azo ($-N=N-$), ligados a compostos aromáticos, que refletem em propriedades carcinogênica e mutagênica (GUARATINI e ZANONI, 2000; NASSAU, 1998).

A eliminação destes contaminantes torna-se um dos maiores desafios da atualidade e assim surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, que sejam limpas e altamente eficientes.

Dentre as alternativas tecnológicas para tratamento de resíduos, os processos oxidativos avançados (POA's) se destacam devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, tais como: pesticidas, surfactantes, clorofenóis, benzeno entre outros. Esses processos apresentam a capacidade de mineralizar os poluentes transformando contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (AJMAL Et al., 2016).

Os POA's são baseados na geração do radical hidroxila $\cdot OH$. Esses radicais podem ser gerados a partir de vários processos como, por exemplo, a partir da fotocatalise heterogênea que é um tipo de POA que utiliza semicondutores na produção de radicais hidroxila por meio da irradiação de luz. Esses fotocatalisadores, em geral, são óxidos semicondutores que suspensos em água e irradiados sob luz UV, em um comprimento de onda maior ou igual ao seu *band gap*, agem como catalisador e geram radicais hidroxilas e

intermediários de menor reatividade. Esses radicais são capazes de degradar as moléculas orgânicas, proporcionando a descoloração de soluções (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Óxidos simples, considerados bons semicondutores, como, TiO_2 , ZnO_2 , e SnO_2 tem sido bastante explorados por apresentar bons resultados de degradação de poluentes orgânicos (BRITO et al., 2012 e ANDREOZZI et al., 1999). Por sua vez, perovskitas do tipo ABO_3 , tais como estanatos (SrSnO_3 , CaSnO_3 , BaSnO_3) e zirconatos (SrZrO_3 , CaZrO_3 , BaZrO_3) têm chamado atenção por apresentar distorções e inclinações de seus octaedros (MIZOGUCHI et al., 2004; ALVES et al., 2009 e TARRIDA et al., 2009).

Estas distorções favorecem a obtenção de materiais com propriedades dielétricas e semicondutoras, levando a inúmeras aplicações no setor tecnológico, (ZHANG et al., 2007; JUMPLOY et al., 2013 e WANG et al., 2009).

Wu et al., (1990) foram os primeiros a relatar a síntese de estanato titanato de estrôncio $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ com a finalidade de sensores de umidade. Tarrida et al., (2009) estudaram a estrutura das perovskitas $(\text{Ca}_x, \text{Sr}_{1-x}) \text{ZrO}_3$ e $\text{Ca} (\text{Sn}_y, \text{Zr}_{1-y}) \text{O}_3$. Sales et al (2014) aplicaram o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ na descoloração fotocatalítica de corantes têxteis.

Neste sentido, o presente trabalho tem por finalidade a obtenção de fotocatalisadores a partir dos sistemas modificados $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) pelo método dos precursores polimérico, visando a aplicação em processos de degradação do corante Ramazol Vermelho RB 133%.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese e caracterização do sistema modificado $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) utilizando o método dos precursores poliméricos, visando a aplicação em processos de fotodegradação do corante Remazol Vermelho RB 133%.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar catalisadores no sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), utilizando o método dos precursores poliméricos;

Avaliar a influência do Zr^{4+} na ordem-desordem estrutural do sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ no processo de fotodegradação do corante Remazol vermelho;

Testar das propriedades fotocatalíticas do sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ utilizando o corante Remazol Vermelho RB 133% com reator fotocatalítico equipado com lâmpadas UV-C.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CORANTES TÊXTEIS

Corantes são substâncias químicas intensamente coloridas que podem absorver luz visível nos comprimentos de onda entre 400 a 700 nm cuja finalidade é conferir coloração a um determinado material (OLIVEIRA, 2013).

As cores sempre exerceram fascínio sobre a humanidade. Por toda a história, os corantes foram ferramentas importantes em atividades comerciais. Essas substâncias por muitos séculos eram extraídas de flores, frutos, sementes, raízes os quais, são chamados corantes naturais. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química [ABIQUIM], (2012) o primeiro corante de origem natural conhecido pelo homem foi o Negro-de-fumo (*Carbon Black*), outro corante natural muito usado é o Índigo, conhecido desde os egípcios extraído da planta *Isatis tinctoria* e que, ainda hoje é utilizado na indústria têxtil. No seguimento dos corantes sintéticos, o primeiro foi o Malveina (*Mauve*) em 1856 na Inglaterra, por William H. Perkin através da oxidação da fenilamina com o dicromato de potássio. Após essa descoberta, várias pesquisas se desenvolverem e novos corantes foram sintetizados.

Com o advento da era moderna, o crescimento populacional e industrial os corantes sintéticos começaram a ser amplamente utilizados em diversos setores, como por exemplo, no setor têxtil, alimentício, farmacêutico e cosméticos devido as suas cores versáteis, facilidade de preparação e custos baixos (RAWAT et al., 2016) . O setor têxtil se destaca, e cataloga mais de 8.000 corantes sintéticos (ABIQUIM, 2012).

A indústria têxtil apresenta-se como um setor de grande importância na economia mundial e também na brasileira. Segundo dados, da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção [Abit], (2014) esse setor é o quinto maior do mundo, com uma produção de 9,8 bilhões de peças por ano.

O setor têxtil promove a transformação de fibras em fios, de fios em tecidos e de tecidos em peças de vestuário, artigos têxteis como: roupa de cama e mesa, tapetes, cortinas, cintos de segurança entre outros (RAWAT et al., 2016).

Segundo pesquisas cerca de 200 litros são utilizados para produzir 1 Kg de matéria têxtil, pois a água é usada em todas as etapas de fabricação. E estima-se que cerca de 1000 a 3000 m³ de águas residuais são produzidas depois de processar cerca de 12 a 20 toneladas de têxteis por dia (ANANTHASHANKAR et al., 2014).

Na perspectiva ambiental, a indústria têxtil gera diferentes resíduos e causa impactos ambientais nos sistemas naturais. Um de seus principais impactos é o consumo de grande quantidade de água e geração de grandes volumes de águas residuais, através de várias etapas no processo.

As águas residuais têxteis variam com os processos e produtos utilizados, em geral, são uma mistura complexa de diferentes substâncias poluentes inorgânicas e orgânicas e de forte coloração (R ANANTHASHANKAR, 2013).

Estima-se que 20% da carga de corante é perdida nos resíduos de tingimento, etapa na qual ocorre a utilização de grandes volumes de água, o que representa outro grande problema para o setor, uma vez que promove um significativo incremento da poluição ambiental, causando interferência na vida aquática (ITO et al., 2016).

A coloração nas águas reduz a penetração da luz solar, diminuindo a atividade fotossintética e a concentração de oxigênio dissolvido, tornando-o meio nocivo para os seres vivos aquáticos (SHAHID et al., 2013). Os efluentes contaminados por corantes além de serem tóxicos podem ser carcinogênicos, mutagênicos, além de serem extremamente recalcitrantes (MARIN, 2015). Esse fato é extremamente alarmante se considerarmos a grande produção do setor o que implica uma elevada contaminação dos corpos hídricos quando não tratados de forma adequada.

3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS

Os corantes apresentam estruturas moleculares que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias (RAWAT et al., 2016).

A molécula do corante utilizada no tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo, que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante, e a estrutura responsável pela fixação à fibra e intensificação da cor, o grupo auxocromo. Estes grupos são constituídos por um sistema de ligações duplas conjugadas, com os grupos funcionais (auxocromos), que são substituintes doadores ou aceitadores de elétrons (NASSAU, 1998).

De acordo com Salem (2010), os corantes têxteis podem ser classificados segundo a sua estrutura química e de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil, como pode ser observado nos Tabela 3.2.1 e 3.2.2.

Tabela 3.2.1. Classificação dos corantes têxteis segundo a estrutura química

Família	Grupo Cromóforo	Exemplo
Azóicos	Ar-N=N-Ar	
Antraquinonas		
Indólicos		
Derivados do Triarilmetano		

Fonte: adaptado de Salem, (2010)

Tabela 3.2.2 Classificação do corantes têxteis segundo sua fixação com as fibras têxteis

Tipo de Corante	Tipo de fixação	Uso
Direto	O corante é fixado à fibra através de ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da celulosa.	Tingir fibras celulósicas, naturais ou sintéticas.
Dispersos	Aderem-se às fibras por interações dipolares.	Coloração de fibras acrílicas, poliamidas, poliésteres e fibras acetato de celulosa.
Ácidos (aniônicos) Ou Básicos (catiônicos)	O corante liga-se ao tecido por forças polares, formando sais. Os corantes ácidos são geralmente sais de sódio de grupos sulfônicos presentes em corantes azo. Os básicos são sais de amônio quaternário.	Tingir lã e seda.
Reativos	São fixados ao tecido através da formação de ligações covalentes, tornando-se altamente resistentes a lavagem.	Utilizados para o tingimento de algodão e outras fibras celulósicas; agora, também são usados para tingir lã, seda e poliamidas sintéticas.

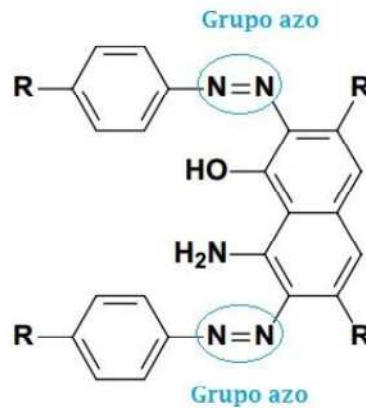
Fonte: Adaptado de Salem, (2011)

A classificação pela estrutura química deve-se ao grupo químico principal como por exemplo: nitrofenol, indólico, azo, trifenilmetano, antraquinona, entre outros já os corantes

que têm sido classificados pelo método de fixação, recebem denominações conforme o tipo de fibra que receberam o tingimento por exemplo, diretos, reativos, ácidos, dispersivos (ITO et al., 2016).

Dentre os diversos tipos e classificações dos corantes têxteis o maior grupo de todos é da família azo, sabe-se que cerca de 70% dos corantes utilizados na indústria têxtil são deste grupo, que se caracterizam pela presença de um ou mais grupamento azo ($-N=N-$), associados a estrutura de anéis aromáticos, e ainda os substituintes ($-OH$, $-SO_3$, $-Cl$ entre outros) que modificam ou intensificam a cor dos cromóforos, os quais são responsáveis por fixar o corante à fibra (NASSAU, 1998). Na Figura 3.2.1 está representada a estrutura química característica de um azo-corante.

Figura 3.2.1. Estrutura química característica de um azo-corante



Fonte: Adaptado de Gomes, (2009)

Os corantes azo são produzidos, quase exclusivamente, por uma reação de diazotação e uma de acoplamento. Na diazotação, aminas aromáticas primária reagem com nitrito de sódio, em meio ácido, formando um sal de diazônio ou um diazo (Equação 1). Este sal é utilizado na reação de acoplamento com aminas aromáticas, fenóis, cetonas dando origem aos compostos azo (Equação 2). Podendo ser subdivididos, dentre ela, em monoazo, diazo, azo toners, benzoimidazol, diazo de condensação, azo complexado (GUARATINI e ZANONI, 2000).



3.3 EFLUENTES TÊXTEIS

Segundo Von Sperling (1997), poluição hídrica ou poluição das águas, explica-se pela ação de adição de substâncias ou formas de energia que de uma determinada maneira provoquem alterações no equilíbrio natural.

Com a extensiva utilização de corantes reativos pelas indústrias têxteis, ocorre a geração de um grande volume de efluentes contaminados durante os processos de tingimento têxtil apresentando uma forte coloração, esta contaminação se dá, pelas perdas ocorridas durante os processos de fixação da tintura às fibras e pode ser facilmente detectada a olho nu, sendo visível mesmo em concentrações muito baixas (R ANANTHASHANKAR, 2013).

A contaminação de sistemas aquáticos, por corantes têxteis, confere características visuais e sensoriais diferentes das de sistemas de água potável e não possibilitam sua utilização para o consumo da população e o seu uso em geral, promovendo uma alteração na coloração e uma diminuição da transparência da água reduzindo a atividade fotossintética (SHAHID et al., 2013).

Estes corantes, além da poluição visual, são também tóxicos, recalcitrantes, apresentam uma cinética de degradação muito lenta, apresentam também um alto grau de toxicidade devido ao caráter cancerígeno e mutagênicos. Uma vez, que são compostos formados por benzendo e outros grupos aromáticos (ITO et al., 2016).

Na indústria têxtil, os corantes sintéticos, mais especificamente azo reativos, são os maiores responsáveis pela carga poluidora do efluente, por serem substâncias recalcitrantes, as quais não são degradados pelos organismos normalmente presentes em sistema de tratamento convencionais, devido a estruturas moleculares complexas e, conseqüentemente, elevada estabilidade biológica (SANTOS, 1997).

A remoção dos corantes do efluente continua sendo o problema principal para a indústria têxtil. Eliminar ou reduzir o nível destes compostos no meio ambiente é muito importante. Desta maneira, existe a busca por tecnologias eficientes para o tratamento destes efluentes.

3.3.1 Métodos de Tratamento de Efluentes Têxteis

Vários métodos de tratamentos de efluentes vêm sendo utilizados como alternativas para efluentes industriais contendo corantes, os quais podem ser classificados em, biológicos e físicos e químicos (RAWAT et al., 2016).

O tratamento biológico consiste em acelerar o processo de degradação das matérias orgânicas através de microrganismos os quais, na presença de nutrientes, promovem a oxidação de alguns compostos orgânicos, podendo ser classificado em aeróbios, anaeróbios e enzimáticos (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

Os tratamentos de afluentes industriais, baseados em processos biológicos são os mais utilizados para a degradação de poluentes orgânicos, devido as características como baixo custo e possibilidade de tratar grandes volume (FREIRE et al., 2000). No entanto, o tratamento biológico possui algumas desvantagens, destacando-se a elevada área física ocupada pelos sistemas convencionais de tratamento biológicos (lagoas aeróbias, anaeróbias e facultativa), a exalação de odores e sua total inutilidade no caso de presença de resíduos que contém substâncias tóxicas ao processo (LEE et al., 2004).

Entretanto, os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistentes ao tratamento biológico, o que necessariamente implica a liberação de resíduos líquidos (SILVA, 2012).

Os processos físicos são caracterizados pela separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fase (extração por solventes e adsorção), além de separação molecular, que utiliza membranas seletivas (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise), os quais são influenciados por múltiplos fatores físico-químicos como a interação corante/suporte, área de superfície do sorvente, tamanho da partícula, pH, temperatura e tempo de contato (HAI, 2007; KUSUKTHAM, 2006).

Em geral, o tratamento físico permite uma depuração dos efluentes, no entanto, as substâncias contaminantes não são degradadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. E nessa nova fase, embora o volume seja drasticamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados sem serem efetivamente degradados (FREIRE et al., 2000).

Entre os métodos químicos encontram-se, a precipitação química, processos fotoquímicos (uso de energia luminosa), destruição eletroquímica (uso de corrente elétrica) que são técnicas emergentes utilizadas para a o tratamento dos efluentes têxteis (RAWAT et al., 2016). Considerado um método destrutivos os processos oxidativos avançados (POA) surgem como possibilidades bastante atrativas, diferenciando da oxidação convencional devido a formação de compostos oxidantes forte, o que proporciona uma eficiência considerável no processo (CHEN et al, 2010).

Os POAs usam agentes oxidantes muitos eficazes, com ou sem radiação, e têm atraído grande interesse por serem vistos como tecnologia limpa, uma vez que não há

transferência de fase dos poluentes, podendo degradar inúmeros compostos orgânicos independentemente da presença de outros (AJMAL et al., 2016).

Esses processos se caracterizam pela completa oxidação, ou seja, os compostos são degradados a dióxido de carbono e água pela transformação em substâncias não tóxicas ao meio ambiente, destruindo as estruturas cromóforas dos corantes responsáveis pela coloração e os anéis aromáticos presentes em suas estruturas (MARUGÁN et al., 2009).

Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) intermediários e extremamente reativos capazes de oxidar várias espécies orgânicas, através de reações químicas, fotoquímicas, fotocatalíticas ou eletroquímicas, e devido à alta reatividade é necessário que estes radicais sejam gerados *in situ* (FREIRE, 2000).

São divididos em processos homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos. Os processos homogêneo e heterogêneo especificam a natureza do meio de reação em que o processo ocorre. Quando uma única fase está presente no processo, ele é chamado homogêneo, enquanto que na presença de mais de uma única fase o processo é chamado de heterogêneo. Neste último, há presença da fase sólida (catalisador) e da fase fluida (gás ou líquido). Os processos classificados como fotoquímicos e não fotoquímicos são aqueles em que os radicais ($\cdot\text{OH}$) são gerados pela absorção ou não de radiação ultravioleta, respectivamente (OLIVEIRA, 2013).

Existem vários processos utilizados para a produção do radical $\cdot\text{OH}$, dentre eles ozônio (LIU et al., 2007; ZANONI, 2002;), peróxido de hidrogênio (ALATON et al., 2007; MURUGANANDHAM et al., 2005), processo Fenton (JÓZWIAK et al., 2007; MODIRSHAHLA et al., 2006;) e fotocátalise (FREIRE, 2000; PAVLOSTATHIS, 2005; RAUF e ASHRF, 2009; LEE e PAVLOSTATHIS, 2004).

Os POAs apresentam várias vantagens, dentre elas pode-se destacar:

- Possuem forte poder oxidante com rápidas constantes cinéticas de reação;
- Possibilitam o tratamento *in situ*;
- Não há concentração de resíduo para posterior tratamento com métodos tais como membranas de adsorção;
- Não produzem materiais que necessitam de tratamento adicional como os de adsorção de carbono ativado.

Dentre estes processos oxidativos avançados a fotocátalise especificamente, a classificação heterogênea é uma tecnologia eficiente empregada no tratamento de purificação

da água, utilizada no tratamento de efluentes, incluindo a descoloração e degradação de corantes orgânicos.

3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem sua origem no século passado quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com materiais de baixo custo (FUJISHIMA et al., 2007). Está relacionada a uma reação catalítica que inicia a partir da ação da luz. Geralmente é utilizada a radiação ultravioleta para promover a excitação eletrônica do fotocatalisador no processo fotocatalítico (MAHMOODI e ARAMI, 2009).

Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a decomposição da água mediada por partículas de TiO_2 irradiadas com UV em uma célula fotoeletroquímicas. A partir de então muitas pesquisas foram dedicadas aos processos fotocatalíticos (KUNZ et al., 2002).

A Fotocatálise Heterogênea tem emergido como uma importante tecnologia destrutiva que conduz à mineralização total da maior parte dos poluentes orgânicos, incluindo corantes reativos (SERPONE et al., 2012).

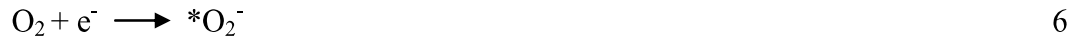
A técnica é baseada na absorção, por um fotocatalisador (geralmente um semicondutor – SC), de uma radiação luminosa de energia superior ou igual à energia de seu *band gap* (E_g), energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia. Esta absorção de energia resulta na excitação eletrônica, ou seja, passagem de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), levando à formação de pares de cargas positivas (buracos ou h^+) e negativas (elétrons ou e^-) (PELEGRINI et al., 1999; CATANHO et al., 2006). Os pares elétrons-buracos (e^-/h^+) apresentam potenciais eletroquímicos bastante positivos, quando gerados dão ao semicondutor suas propriedades oxi-redutoras.

Os pares elétron-buraco fotogerados podem migrar para a superfície do material e interagir com espécies adsorvidas, podem ser capturados em estados intermediários de energia, ou sofrer recombinação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Quando as cargas fotogeradas migram à superfície e encontrarem um receptor (R) e um doador de elétrons (D) adsorvidos, uma transferência de cargas ocorre, como observado nas equações (3) a (5).





Nos processos fotocatalíticos, além dos radicais hidroxilas (*OH) outros compostos intermediários reativos também são formados, tais como *O₂⁻ e HOO* (HOFFMANN et al., 1995). Conforme as reações 6, 7, 8, 9, 10 apresentadas a seguir.



Na presença de oxigênio e água, o receptor de elétrons é geralmente o oxigênio. O O₂ é então reduzido a um radical aniônico *O₂⁻ (6) ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidroperóxido *OOH (7). Estes radicais podem reagir entre eles para formar o peróxido de hidrogênio, H₂O₂, ou ainda o radical hidroxila, *OH, extremamente reativo (AL-RASHEED, 2005; TUNG e DAOUD, 2011; ZIOLLI e JARDIM, 1997).

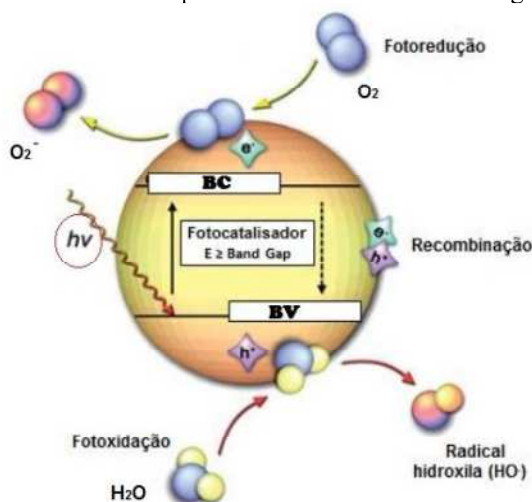
No entanto, a via mais direta da formação do radical *OH é a oxidação por um buraco, *h*⁺, dos doadores H₂O ou íons hidróxidos (⁻OH), adsorvidos na superfície do semicondutor (SC), como pode ser observado nas equações 11 e 12.



Conforme as reações descritas, os diversos radicais formados, especificamente os radicais *OH podem reagir com poluentes orgânicos levando à sua oxidação. Devido à formação de radicais altamente reativos nos processos de foto-oxidação, mesmo substâncias com estruturas moleculares grandes e complexas são passíveis de degradação pela fotocatalise heterogênea (TUNG e DAOUD, 2011).

O mecanismo simplificado do processo é descrito na Figura 3.4.1.

Figura 3.4.1. Mecanismo simplificado da fotocatalise heterogênea



Fonte: Adaptado de Tung e Daoud, (2011)

Conforme observado no mecanismo simplificado de princípios eletrônicos de um processo fotoquímico, as cargas podem reagir diretamente com poluentes orgânicos, mas reações com água são muito mais prováveis, já que as moléculas de água são a maioria em relação às moléculas de contaminantes, resultando em $\cdot\text{OH}$ da oxidação de H_2O ou OH^- pelo buraco. Enquanto isso, na banda de condução ocorre uma das reações muito importante, que é a redução do O_2 adsorvido para $\text{O}_2^{\cdot-}$ (AL-RACHED, 2005), pois impede que haja recombinação de elétrons e o buraco resultando em acúmulo de espécies radicais de oxigênio que podem também participar no ataque dos radicais (HOFFMANN et al., 1995).

3.4.1 Semicondutores

Os semicondutores são materiais com propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes, e bastante sensíveis a pequenas alterações, como a presença de impurezas (CALLISTER, 2007).

Nos semicondutores, o *band gap* apresenta energias entre 1,0 e 5,3 eV como é reportado na literatura (DI PAOLA et al., 2013). Os semicondutores possibilitam o controle do processo de condução elétrica. Por conta disso, os semicondutores podem ser usados como fotocatalisadores, por exemplo.

As propriedades óticas, elétricas, piezelétricas entre outras desses materiais advêm do fato de, em uma estrutura cristalina, um grande número de átomos estarem empacotados em um arranjo tridimensional muito próximos uns dos outros que a estrutura eletrônica de um

perturba e se combina com a dos demais, cada semiconductor apresenta propriedades diferentes como por exemplo, sua natureza química, *band gap*, cristalinidade; e algumas destas características podem ser controladas conforme a metodologia empregada na obtenção destes materiais. (CALLISTER, 2007; FREITAS et al., 2004; SOUSA, 2006).

Na literatura são encontrados vários trabalhos que utilizam semicondutores para o tratamento de efluentes, no grupo dos óxidos simples os mais empregados são: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZnS , WO_3 sendo o dióxido de titânio (TiO_2) óxido simples mais estudado, devido às suas características como, alta reatividade fotoquímica, baixo custo, estabilidade em sistemas aquosos e por ser atóxico.

Peralta-Zamora et al., (1999) utilizou um sistema fotocatalítico na presença de ZnO ou TiO_2 na degradação e descoloração do corante Reativo Blue 19. Porter e Gomes (2000) conseguiram remoção considerável do corante Direct Red 2 utilizando filtração em filtro de aço recoberto com camada de dióxido de titânio (TiO_2). Konstantinou e Albanis (2004) revisaram a degradação fotocatalítica de corantes azo contendo diferentes funcionalidades, utilizando TiO_2 em solução aquosa e sob radiação ultravioleta.

Yuan e Xu (2010) por outro lado encontra-se também os óxidos mistos do tipo perovskitas ABO_3 , como por exemplo os estannatos (SrSnO_3 , CaSnO_3 , BaSnO_3) e zirconatos (SrZrO_3 , CaZrO_3 , BaZrO_3) que têm chamado bastante atenção por apresentar distorções e inclinações em sua estrutura (ALVES et al., 2009; SIM et al., 2013), estas distorções favorecem a obtenção de materiais com propriedades dielétricas, semicondutoras, fotoluminescentes levando a inúmeras aplicações no setor tecnológico, tais como, fabricação de capacitores termicamente estáveis, baterias de íon lítio, acelerômetros, sensores de gases e fotocatalisadores (Wakana et al., 2006; ZHANG et al., 2007).

A estrutura perovskita é conhecida e estudada a mais de um século, desde a descoberta do mineral, Titanato de Cálcio, (CaTiO_3) pelo geólogo Gustav Rouse em 1839 na região dos montes Urais, na Rússia. A estrutura foi denominada perovskitas em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski (KONG et al., 2016).

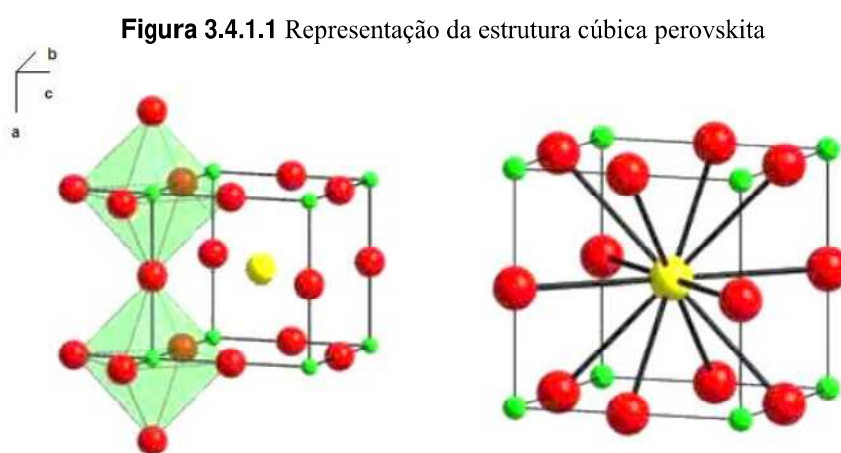
Os sólidos com estrutura Perovskita são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não-metálicos, usualmente oxigênio, e tem um arranjo atômico característico.

De fórmula geral ABO_3 , a estrutura Perovskita apresenta íon A, metais alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras ou íons que se encaixem no sítio de coordenação 12 da estrutura, os íons B, metais de transição localizada no centro do octaedro. Onde A é o

elemento modificador de rede ocupando o sítio dodecaedro e o B o elemento formador de rede ocupando o sítio octaédrico (MENDES e OTHERS, 2013).

Assim, os cátions no sítio A podem ser monovalentes, divalentes ou trivalentes, enquanto os cátions no sítio B podem ser pentavalentes, tetravalentes ou trivalentes (JOHNSSON e LEMMENS,2008).

A estrutura ideal da perovskita apresenta simetria cúbica, mas através de alterações no tamanho e poder de polarização dos cátions, podem ser geradas distorções, implicando em diferentes estruturas e propriedades (PENÃ e FIERRO, 2001). As perovskitas apresentam um arranjo atômico particular, como pode ser observado na Figura 3.4.1.1



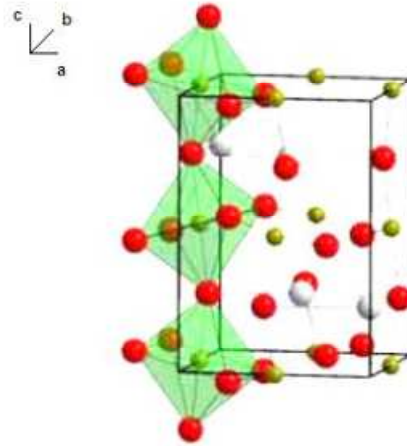
Fonte: Adaptado de Johnsson e Lemmens, (2008)

Legenda: as bolas em amarelo, verde e vermelho corresponde ao átomo A, B O respectivamente.

Embora a estrutura ideal da perovskita seja cúbica, a grande maioria dos compostos dessa classe exibe desvios na estrutura, caracterizada por ligeiras distorções da estrutura cúbica com perda de sua simetria. Esta quebra de simetria estrutural leva à cristalização de estruturas diferentes, como por exemplo: tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, dentre outras (PENÃ e FIERRO, 2001). Usualmente, a distorção surge pela combinação dos cátions A e B e uma distorção dos octaedros BO_6 , possuindo duas causas básicas: efeito Jahn-Teller e/ou substituição do cátion A (JOHNSSON e LEMMENS,2008).

O $SrSnO_3$ e $SrZrO_3$ perovskitas de estannatos e zirconatos possuem simetria ortorrômbica, que pode ser observada na Figura 3.4.1.2.

Figura 3.4.1.2. Representação da simetria ortorrômbica perovskita



Fonte: Adaptado de Johnsson e Lemmens, (2008)

Legenda: as bolas em branco, verde e vermelho corresponde ao átomo A, B O respectivamente.

A presença de inclinação entre os octaedros BO_6 favorece um maior número de transições eletrônicas nestes materiais, levando a propriedades interessantes como por exemplo a de fotocatalisador.

O estanato de estrôncio, $SrSnO_3$, é um material dielétrico com um grande potencial para uma variedade de aplicações tecnológicas, principalmente em dispositivos eletrônicos. Conforme a literatura pode ser usado como capacitor (AZAD et al., 2003), camada isolante em supercondutor de alta temperatura crítica T_c , circuito quântico de fluxo simples (WAKANA, et al., 2006), bem como fotocatalisador para a decomposição da água (LEE et al., 2012; ZHANG et al., 2006).

O Zirconato de estrôncio ($SrZrO_3$) apresenta grande potencial tecnológico, devido à sua excelente mecânica, propriedades térmicas, químicas e elétricas, tais como alta dielétrica, resistência à ruptura (GUO et al., 2014). Apresentando muitas aplicações tecnológicas, por exemplo, células de combustível de óxido sólido, eletrólise de vapor de alta tensão, capacitores de alta confiabilidade, fotocatalisadores para tratamento de água (HUERTA-FLORES, 2014; LIU et al., 2013), sensores de gás de hidrogênio (GUO et al., 2014).

Matérias que apresentem distorções e inclinações que proporcionam uma mobilidade dos elétrons na rede cristalina com maior eficiência e conseqüentemente características particulares, como por exemplo a de fotocatalisadores é um desafio a ser enfrentado. No entanto, nessa perspectiva, as perovskitas modificadas surgem como uma alternativa.

Wu et al., (1990) foram os primeiros a relatar a síntese de estanato e titanato de estrôncio $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ com a finalidade de serem sensores de umidade, Tarrida et al., (2009)

estudaram a estrutura das perovskitas $(Ca_x, Sr_{1-x}) ZrO_3$ e $Ca (Sn_y, Zr_{1-y}) O_3$, Sales et al., (2014) aplicaram o sistema $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ na descoloração fotocatalítica de corantes têxteis.

Na busca por materiais que possam ser utilizados como semicondutores e que apresentem características otimizadas de fotocatalisadores, o presente trabalho traz a aplicação da perovskita modificada $SrZr_{1-x}Sn_xO_3$ sintetizada pelo método dos precursores poliméricos que conforme a literatura (LEITE, 1995; LUCENA et al., 2013; SANTOS, 2014 SOUZA, 2009) apresenta relação estequiométrica, reprodutibilidade e baixo custo.

4 METODOLOGIA

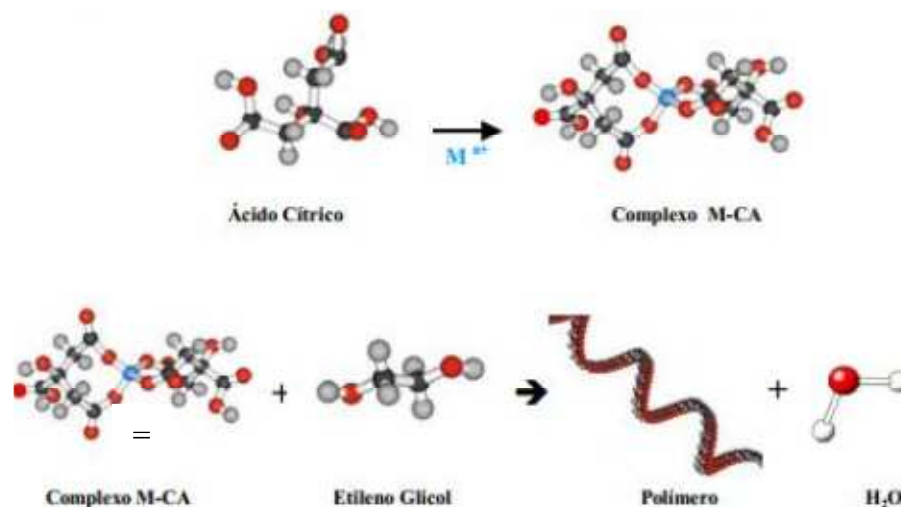
4.1 SÍNTESE DO SEMICONDUTOR $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$

Os pós no sistema modificado $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) foram obtidos através do método de Pechini também conhecido por métodos dos precursores poliméricos. O Método Pechini, uma derivação do método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido e patentado por Magio Pechini em 1967 (PECHINI, 1967).

O método tem como princípio básico a preparação de pós cerâmicos, a partir da imobilização dos íons metálicos em uma rede polimérica rígida, evitando segregação (POLITE et al., 1994).

O método consiste na formação de um complexo estável entre um ácido hidroxicarboxílico (geralmente o ácido cítrico) e cátions em uma solução aquosa obtido a partir de sais dos precursores metálicos. Em seguida, ocorre a formação de um poliéster oriundo da mistura do complexo formado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo levemente aquecido ($80-100\text{ }^\circ\text{C}$) até a obtenção de uma solução. A qual apresenta uma elevada viscosidade que impede a segregação dos cátions. Um novo aquecimento ($110-300\text{ }^\circ\text{C}$) causa a reação de condensação com a formação de uma molécula de água e se o aquecimento persistir, acontece a poliesterificação (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999). Como é exemplificado na Figura 4.1.1.

Figura 4.1.1 Representação esquemática das reações que ocorrem no método dos Precursores Poliméricos



Fonte: Adaptado de RangeL et al., (2011)

Esse método proporciona a obtenção de materiais, que podem ser nanométricos, com elevada homogeneidade química, elevado controle estequiométrico, baixo custo além de utilizar temperaturas relativamente baixas comparada com outros métodos de síntese (LEITE et al., 1995).

Os reagentes utilizados na síntese do sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ estão descritos na Tabela 4.1.1 a baixo.

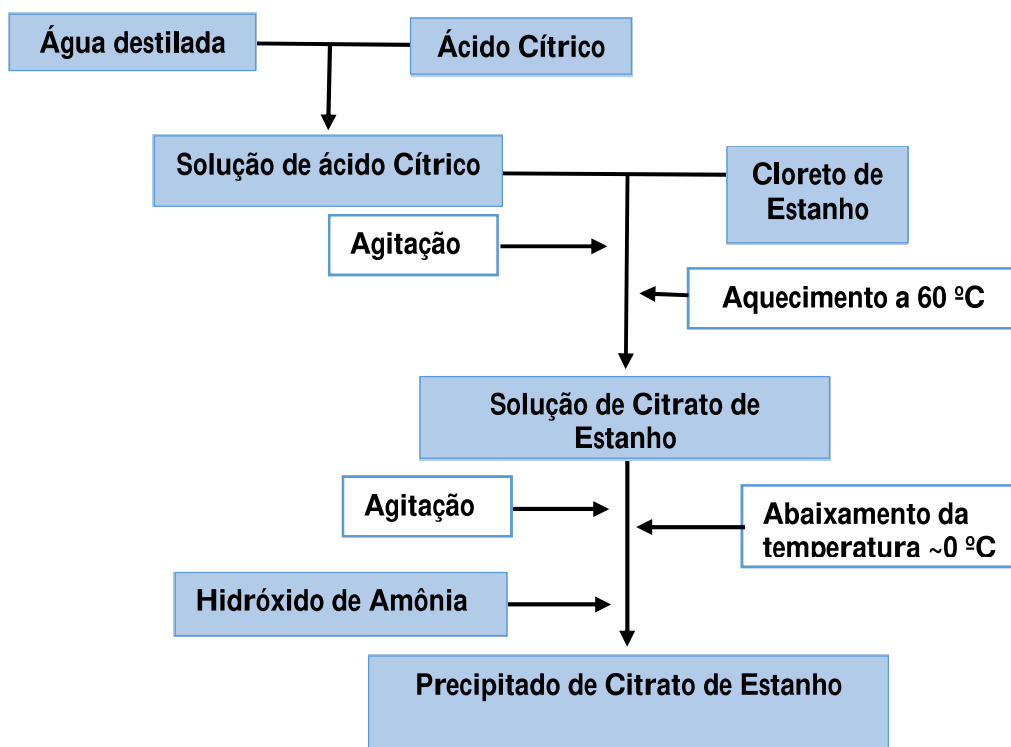
Tabela 4.1.1 Reagentes utilizados da síntese do semiconductor

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	NEON
Etilenoglicol	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	99,0	Química Moderna
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	98,0	Sigma Aldrich
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Química Moderna
Cloreto de Estanho	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,9	Dinâmica
N-propóxido de Zircônio	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	70,0	Sigma Aldrich

Os semicondutores do sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) foram sintetizados pelo método acima citado seguindo três etapas sucessivas: síntese do citrato de estanho, síntese do citrato de zircônio e síntese das resinas de $\text{SrZr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}_3$. Tais etapas serão descritas detalhadamente nos itens a seguir.

Inicialmente o citrato de estanho foi preparado de acordo com a Figura 4.1.2 que apresenta o fluxograma da síntese do Citrato de Estanho.

Figura 4.1.2 Fluxograma da síntese do Citrato de Estanho

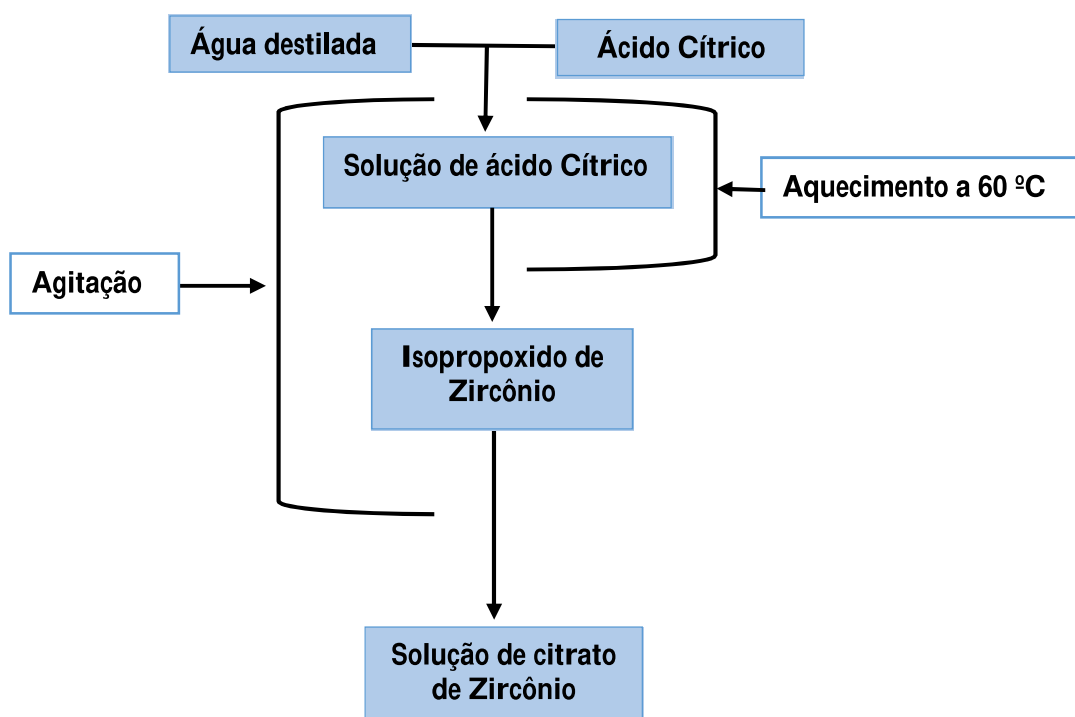


Inicialmente, dissolve-se, sob agitação e aquecimento constante a aproximadamente 60 a 70 °C, uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico monohidratado em um béquer contendo água destilada. Em seguida, adiciona-se a esta solução, lentamente, o cloreto de estanho dihidratado, em uma razão de 3:1 em mol (ácido cítrico:cloreto de estanho). Após a adição completa do cloreto de estanho e sua total dissolução, obtém-se uma solução límpida de citrato de estanho. Depois desta etapa, com auxílio de uma bureta, adiciona-se o hidróxido de amônio ajustando o pH para um valor menor ou igual a 3. Concomitante a este processo, o béquer contendo a solução de citrato de estanho é imerso em água gelada e bastante gelo a fim de facilitar o processo de precipitação do citrato de estanho. Após a formação do precipitado branco, citrato de estanho, íons cloreto (Cl) remanescentes do precursor, ainda permanecem em solução, sendo necessária a sua eliminação. Para isto, a solução contendo o precipitado de citrato de estanho é então “lavada” por diversas vezes. A ausência de Cl⁻ em solução é confirmada fazendo-se um teste qualitativo com nitrato de prata (AgNO₃). Com a eliminação completa destes íons, a solução é filtrada, recolhe-se o filtrado e coloca-o em estufa para secagem em uma temperatura de 70 °C por 24 horas. Depois de seco, o citrato é pulverizado e armazenado na geladeira em recipiente plástico, para posterior padronização por gravimetria.

Na segunda etapa sucessiva tem-se a preparação do citrato de zircônio, como descrito na Figura 4.1.3 a seguir.

Para a preparação do citrato de zircônio, foi utilizada a mesma proporção de 3:1 em mol (ácido cítrico: zircônio) utilizada para preparar o citrato de estanho, como descrito anteriormente.

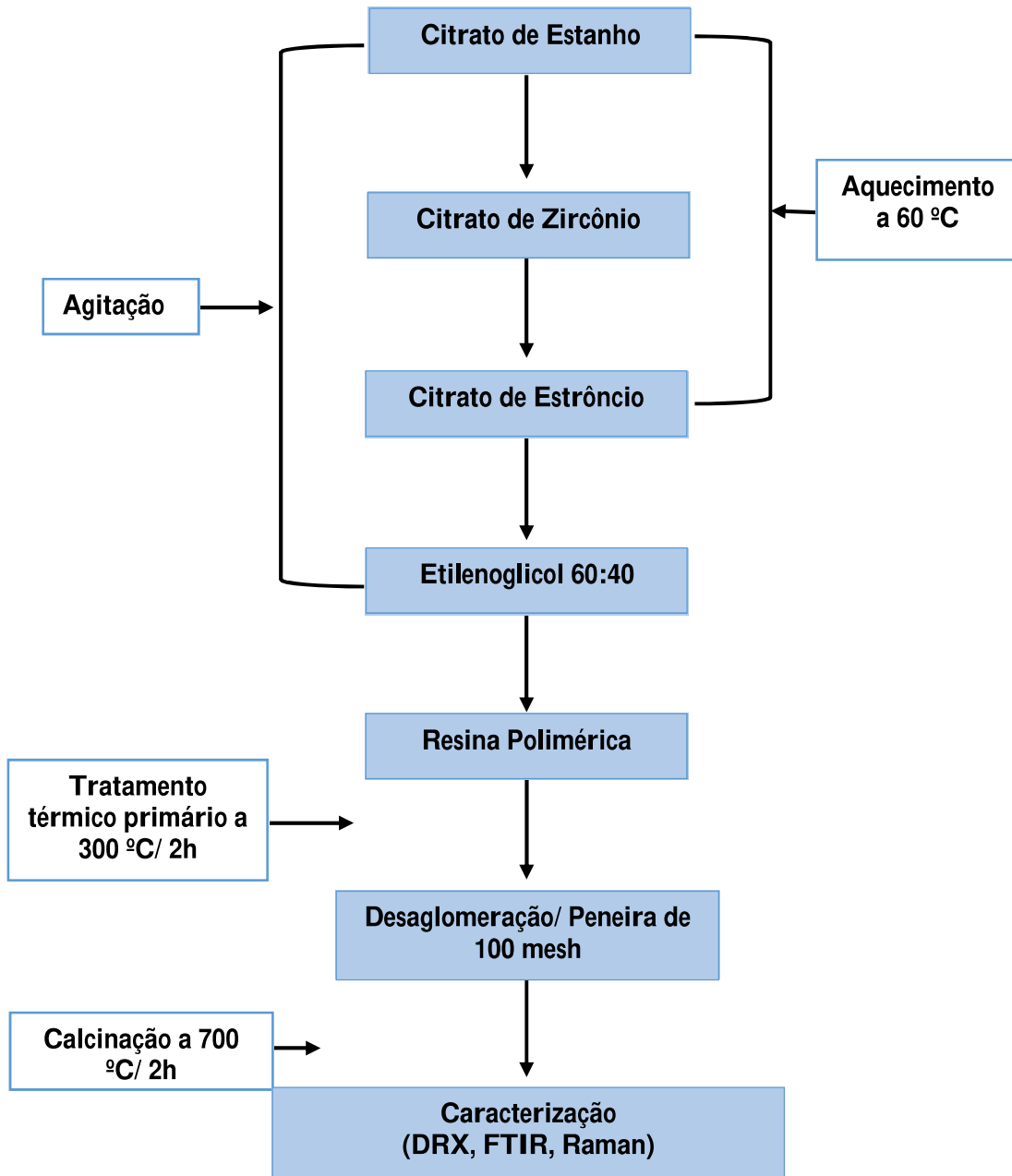
Figura 4.1.3 Fluxograma da síntese do Citrato de Zircônio



Inicialmente, partindo de quantidades estequiométricas dos reagentes a serem utilizados na síntese, o ácido cítrico é dissolvido em um béquer contendo água destilada, sob uma agitação constante e aquecimento em uma temperatura de aproximadamente 60 °C. Após completa dissolução do ácido, foi adicionado, aos poucos com auxílio de uma bureta, o isopropóxido de zircônio. Uma vez adicionado todo o isopropóxido de zircônio e mantendo-se o volume inicial da solução com adição de água destilada (sempre que necessário), obtém-se uma solução límpida que é o citrato de zircônio. Esta solução é então filtrada e armazenada em vidro âmbar, para evitar a influência da luz nas propriedades da solução obtida, e posterior padronização por gravimetria.

Na terceira etapa sucessiva tem-se a preparação do sistema $\text{SrZr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}_3$ como pode ser observado no fluxograma da Figura 4.1.4.

Figura 4.1.4 Fluxograma da síntese de $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,0 ; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) pelo Método dos Precursores Poliméricos.



Para a preparação da resina polimérica, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido da adição do nitrato de estrôncio $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, em uma proporção de 3:1 em mol de ácido cítrico: estrôncio, sob agitação constante para a obtenção de citrato de estrôncio. Esta solução foi adicionada à solução de citrato de zircônio, à mesma

temperatura, seguindo-se da adição do citrato de estanho previamente dissolvido em ácido nítrico concentrado (HNO_3). Finalmente, o etileno glicol foi adicionado com uma proporção em massa de 40:60 (etilenglicol: ácido cítrico total) também sob agitação constante e em uma temperatura de aproximadamente 70 °C a fim de eliminar a água e obter uma resina polimérica viscosa.

A resina polimérica foi levada a um tratamento térmico primário a 300 °C por 2 horas, em seguida foram desaglomerados em uma peneira de 100 mesh. Após esse tratamento térmico para a eliminação da matéria orgânica, as amostras foram calcinadas 700 °C por 2 horas, em seguida passaram pela peneira de 250 mesh e então caracterizadas por difração de raios-x (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Todas as análises foram realizadas no laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM, do Departamento de Química do CCEN na UFPB, através de uma parceria consolidada com o grupo de pesquisa, que tem como coordenadores a Profa. Dra. Iêda Maria G. Santos e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza.

4.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de Raios X foram obtidos utilizando um Difratorômetro, de modelo XRD-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de $2\theta = 10-90^\circ$.

4.2.2 Espectroscopia De Absorção na Região do Infravermelho

A fim de avaliar a ordem a curto alcance dos materiais, através da identificação das ligações químicas presentes os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o uso de Espectrômetro de modelo IRPRESTIGE-21, da marca SHIMADZU. Pelo método de pastilha de KBr. A varredura foi feita de 4000-400 cm^{-1} .

4.2.3 Espectroscopia Raman

Espectrofotômetro Raman com acessório para fotoluminescência, as medidas foram realizadas um microscópio Renishaw Raman equipado com in Via um diodo de laser de estado sólido operando a 5 minutos tempos de exposição detector.

4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos em um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm.

O modelo de Wood e Tauc (1972) foi utilizado para interpretar o espectro UV-Visível, como descrito na literatura.

4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os parâmetros utilizados nos testes fotocatalíticos foram determinados em estudos anteriores realizados pelo nosso grupo pesquisa, através da dissertação da aluna de mestrado Yohana Ribeiro Klafke sob a orientação da Professora Dra. Simone Simões e co-orientação da Dra. Mary Cristina Ferreira Alves. O planejamento experimental foi realizado, afim de avaliar alguns parâmetros, tais como, influência do metal substituinte Zr^{4+} na estrutura perovskita $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ o tempo reacional processo de degradação, e a influência da lâmpada UVC (254nm), no processo de degradação do corante Remazol Amarelo Ouro, a qual obteve resultados satisfatórios em sua pesquisa.

Tendo em vista os resultados da pesquisa mencionados anteriormente, os ensaios fotocatalíticos com o corante Remazol Vermelho RB 133% foram realizados fixando os seguintes parâmetros: concentração do corante na solução de 5 mg.L^{-1} ; volume de 100 mL de solução do corante RB e 0,2000g do fotocatalisador, com tempo reacional de até 6 horas monitorados pelo espectrofotômetro de UV-Vis. Todos os testes foram realizados em triplicata visando observar a reprodutibilidade dos resultados.

Os testes foram realizados utilizando um fotoreator construindo em madeira, contendo 3 lâmpadas UVC (254 nm) Phillips de 30 W de potência cada, fixadas na parte superior do fotoreator, os ensaios foram realizado em temperatura ambiente. O progresso da descoloração fotocatalítica das soluções foi monitorado através da medida da absorbância a

520 nm, que é o comprimento de onda que corresponde ao máximo de absorção do corante RB 133% na região do visível, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo azo (-N=N-) na molécula de corante, o que caracteriza sua cor. Além disso, a degradação do corante foi monitorada seguindo a evolução da banda de absorção em $\lambda = 288$ nm, correspondente aos grupos auxocromos da molécula.

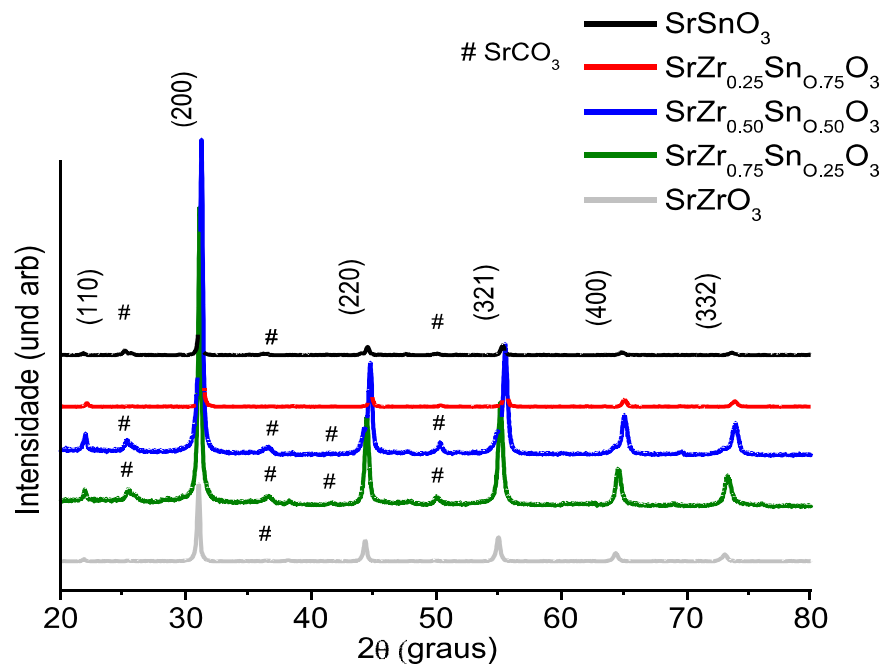
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) permite avaliar a organização do material sintetizado a longo alcance.

Os padrões de DRX do sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h são apresentados na Figura 5.1.1. Apresentam picos bem definidos, assim como, fase principal da estrutura perovskita ortorrômbica (Pbnm), as fases foram confirmadas através da indexação dos picos utilizando as fichas cristalográfica JCPDS 00-044-0161 (SnZrO_3) e 01-077-1798 (SrSnO_3). As medidas de difração mostram a obtenção de um sistema cristalino com estrutura perovskita.

Figura 5.1.1 Difratogramas de raios-X do sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas



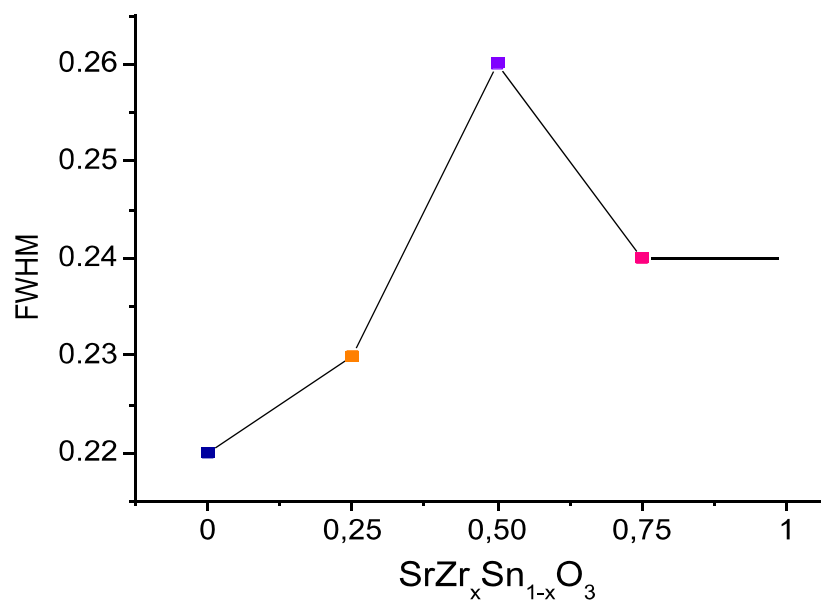
Podemos observar a presença de picos referentes ao carbonato de estrôncio, em torno $25,3^\circ$, $36,2^\circ$, $44,2^\circ$ e $50,0^\circ$, conforme a ficha JCPDS (01-077-198). Os estannatos possuem facilidade em formar carbonatos durante o processo de eliminação da matéria orgânica. No entanto, a presença dos carbonatos não dificulta o processo de cristalização (LEE et al., 2012; ALVES et al., 2009; HU et al., 2010).

Os cátions que ocupam os sítios A-B possuem um papel importante no que diz respeito às distorções nas Perovskitas, pois estas podem ser descritas levando em consideração os tamanhos médios dos cátions nos seus respectivos sítios. Observa-se uma mudança no perfil dos picos em função do aumento da concentração de Zr^{4+} no sistema $SrZr_xSn_{1-x}O_3$, o qual promove um deslocamento dos picos para menores valores de teta. Este comportamento pode estar relacionado ao rearranjo do cátion substituinte no sítio octaedro do sistema cristalino, gerando maior desordem a longo alcance.

A realização de cálculos da largura à meia altura (FWHM) auxilia na previsão da ordem/desordem dos sistemas em estudo sendo um parâmetro no qual converge com os resultados obtidos na difração de raios-X.

Os resultados de FWHM do pico principal (200) do sistema $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinados a 700 °C por duas horas obtidos através do programa Pink Fit são apresentados na Figura 5.1.2 a seguir.

Figura 5.1.2 Valores de FWHM do $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ em função da concentração de Zr^{+4}



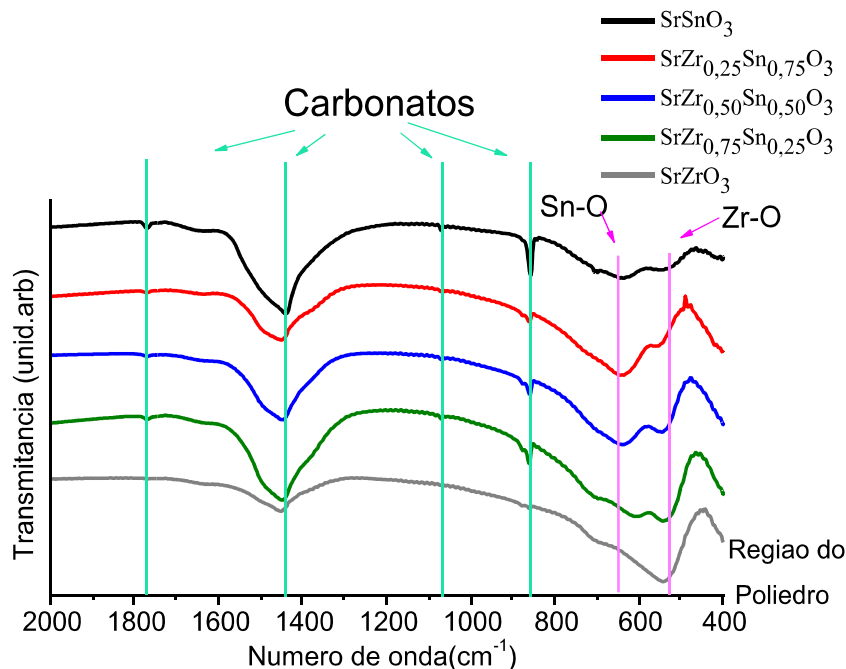
Como pode ser observado na Figura 5.1.2 o sistema $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ sofre uma influência com o aumento da substituição do cátion Zr^{+4} no sítio octaedro (formador de rede), uma vez que, o cátion apresenta uma tamanho maior em relação ao cátion Sn^{+4} , ocasionando um alargamento de pico pela expansão da rede cristalina. Desta maneira os resultados de FWHM apresentam uma tendência de aumenta à medida que a substituição evidenciando uma

maior desordem a longo alcance, com uma diminuição em seguida, podendo estar relacionada a uma compensação de inclinações.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção do infravermelho para as amostras dos sistemas $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ são apresentados na Figura 5.2.1

Figura 5.2.1 Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras: $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ calcinados a 700 °C por 2 horas.



Materiais calcinados a 700 °C apresentam bandas na região de 1770, 1440, 1060 e 860 cm^{-1} , relacionadas a presença de carbonatos (OLIVEIRA, 2013). Bandas em torno de 650 a 420 cm^{-1} , relacionadas a região dos poliedros (NAKAMOTO, 1986). As vibrações para SrSnO_3 são observadas na região de 600-700 e 300-400 cm^{-1} , com vibrações de estiramento Sn-O em 674 e 530 cm^{-1} (LICHERON et al., 1997; ALVES et al., 2009). Segundo Moreira (2011), vibrações de estiramento assimétrico Sn-O-Sn são observadas em 593 e 576 cm^{-1} .

No presente trabalho, as vibrações relacionada ao estiramento (Sn,Zr-O) reportadas na literatura podem ser encontradas nas regiões de 648-500 cm^{-1} apresentando uma maior intensidade a medida da substituição do cátion Zr^{+4} no sítio octaedro. Segundo Oliveira, bandas associadas ao metal/oxigênio são encontradas entre 780 e 400 cm^{-1} . Este

comportamento indica a presença de regiões de ordem e desordem estrutural a curto alcance, isto é, diferenças nas estruturas cristalinas das perovskitas ou na simetria do octaedro, indicando a presença de octaedros simétricos e assimétricos.

Quando Zr^{4+} substitui Sn^{4+} no sistema $SrZr_xSn_{1-x}O_3$, as bandas atribuídas às vibrações de estiramento são deslocadas para regiões de frequências mais baixas que caracterizam uma mudança da simetria do octaedro.

Observando a região vibracional do poliedro na região 670 a 420 cm^{-1} verifica-se uma melhor formação das bandas espectrais à medida que ocorre um aumento da concentração de Zr^{4+} no sistema, indicando uma maior ordenação estrutural a curto alcance.

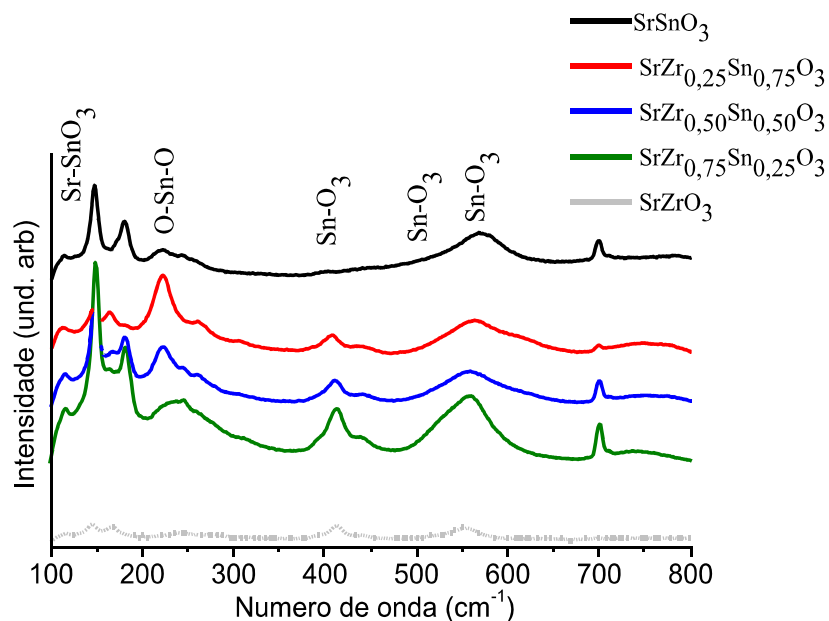
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma sonda mais sensível, para detectar distorções estruturais a curto alcance, e simetria em sólidos.

Os resultados do Raman para as amostras puras $SrZrO_3$ e $SrSnO_3$ apresentam modos ativos típico de perovskitas ortorrômbicas (TARRIDA et al., 2009 e ZANG et al., 2007).

Os espectros de Raman para as amostras dos sistemas $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ são apresentados na Figura 5.3.1

Figura 5.3.1 Os espectros de Raman para as amostras dos sistemas $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinadas a 700 °C por 2 horas



As perovskitas ortorrômbricas apresentam 24 modos ativos no Raman, mas nem todos são observados, pois pode haver sobreposição de alguns modos previstos ou baixa polarizabilidade das ligações químicas, como previamente sugerido. (TARRIDA et al., 2009; ZHENG, 2004).

Algumas atribuições indicadas na literatura para o SrSnO_3 com modos vibracionais em 117 cm^{-1} relacionados a vibrações SnO_3 ; em 574 cm^{-1} , relacionados a vibrações Sn-O_3 ; outro modo também reportado para a fase ortorrômbrica do SrSnO_3 aparece na região de 257 cm^{-1} (ZHANG et al., 2007; ALVES et al., 2009). Para o SrZrO_3 segundo Tarrida, (2009) os seguintes modos vibracionais podem ser encontrados em Perovskitas ortorrômbricas: $95, 109, \text{ cm}^{-1}$ relacionados a vibrações de rede Sr-ZrO_3 ; em $146, 169 \text{ cm}^{-1}$ relacionados a vibrações de ligação O-Zr-O , outros modos também reportados aparecem nas regiões $239, 279, 316, 395, 415 \text{ cm}^{-1}$ e $316, 358, 478, 554 \text{ cm}^{-1}$ referente a vibrações torcional e estiramento Zr-O_3 e Zr-O respectivamente.

Para o SrSnO_3 sintetizado, podem ser observar os modos ativos característicos de Perovskitas ortorrômbricas nas seguintes regiões: $113, 147, 180, 222, 242, 403, 567, 699 \text{ cm}^{-1}$ com um total de 8 modos vibracionais. Para o $\text{SrZr}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}_3$ podem ser observados os seguintes modos vibracionais: $113, 146, 162, 180, 223, 262, 305, 405, 436, 562, 700, 750 \text{ cm}^{-1}$ com um total de 12 modos vibracionais. Para o $\text{SrZr}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_3$ encontra-se os seguintes modos vibracionais: $114, 148, 167, 180, 222, 244, 261, 409, 440, 558, 700 \text{ cm}^{-1}$ com um total de 11 modos vibracionais. Para o $\text{SrZr}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ tem-se os seguintes modos vibracionais: $116, 148, 164, 181, 235, 309, 412, 438, 557, 704, \text{ cm}^{-1}$ com um total de 8 modos vibracionais. E para o SrZrO_3 tem-se os seguintes modos vibracionais: $116, 143, 163, 242, 276, 313, 414, 440, 553, 698 \text{ cm}^{-1}$ com um total de 10 modos vibracionais.

É importante observar as diferenças nos perfis dos espectros de cada amostra, onde mudanças de intensidade e largura de bandas são vistas. A intensidade e definição destas bandas são fortemente influenciadas pela composição do sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ conforme apresentado na Figura 5.3.1.

Os espectros Raman do material sintetizado estão de acordo com a literatura, apresentando para o sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ modos vibracionais característicos que estão relacionados com o aumento da concentração do cátion Zr^{+4} à medida que ocorre a substituição os modos vibracionais se definem, por exemplo, no sistema $\text{SrZr}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{O}_3$ o modo de rede na região de 113 cm^{-1} , modo de vibração 162 cm^{-1} pode ser observado, no sistema $\text{SrZr}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{O}_3$ os modos de rede, de ligação e torcional nas regiões $114, 244, 409 \text{ cm}^{-1}$ são encontrados, desta maneira é observado o aparecimento de modos vibracionais que

não existiam nos materiais puros evidenciando a ordem e desordem a curto e longo alcance para os materiais modificados.

Os espectros Raman das amostras apresentam uma mudança do perfil, especialmente na região entre 147 a 180 cm^{-1} , relacionadas com o modo vibracional de rede, mudança essa pode estar relacionada à presença de carbonatos (TARRIDA et al., 2009).

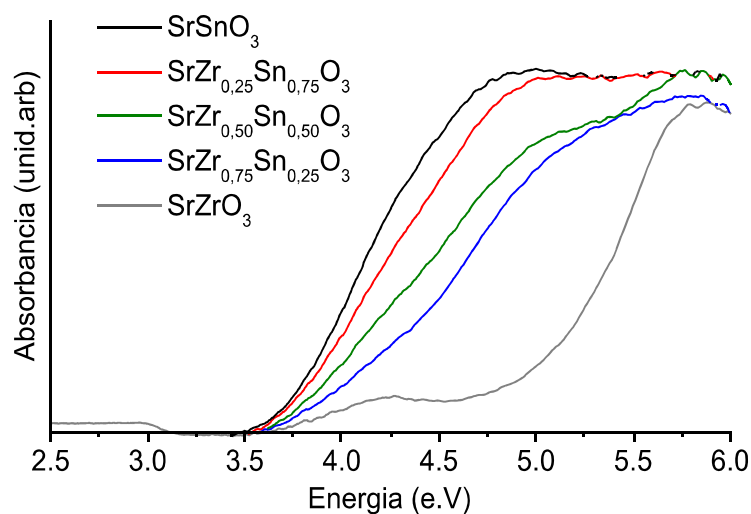
Também pode-se observar que na região entre 407-412 cm^{-1} e 558-560 cm^{-1} . As amostras com maior concentração do cátion Zr^{4+} apresentam um maior grau de desordem estrutural na região modificador de rede, uma vez que ocorre o aumento da contração do cátion Zr^{4+} no sítio octaedro, o qual apresenta um maior tamanho em relação ao cátion Sn^{+4} . Proporcionado uma ordenação a curto alcance devido a acomodação dos cátions e como consequência uma desordem a longo alcance (TARRIDA et al., 2009), como pode ser observado nos espectros Raman (Figura 5.3.1) e DRX (Figura 5.1.1).

Quando uma maior quantidade do cátion B, o qual apresenta um maior tamanho, é adicionada ao sistema, os octaedros BO_6 tendem a se organizar entre si. (OLIVEIRA, 2013).

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

As curvas de absorbância do UV-visível das amostras $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) são apresentadas na Figura 5.4.1.

Figura 5.4.1. Curvas de absorção sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ calcinado a 700 °C por 2 horas



As bandas de absorção das amostras substituídas apresentam um perfil característico de material cristalino, semiconductor. Este comportamento é devido ao aumento da ordem a curto alcance na rede destes materiais, conforme indicado pelos espectros de IV e Raman.

Por outro lado, pode-se observar uma pequena mudança no perfil destas bandas em função do aumento da quantidade Zr^{4+} nos sistemas cristalinos. Este comportamento pode estar relacionado com diferentes graus de distorção promovido pela substituição do cátion B nos sítios octaedros das perovskitas $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ o qual pode afetar as estruturas de bandas destes materiais conforme podemos observar nos valores dos *band gaps* destes materiais, os quais podem ser observados na Tabela 5.4.1.

Tabela 5.4.1 Valores de energia do *gap* em função da concentração para as amostras $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ tratadas a 700 °C por 2 horas.

Concentração de Zr^{4+} no Sistema $SrZr_xSn_{1-x}O_3$	Energia do <i>gap</i> exp. / Ev
0	3,9
0,25	4.1
0,50	4.3
0,75	4.4
1	5.2

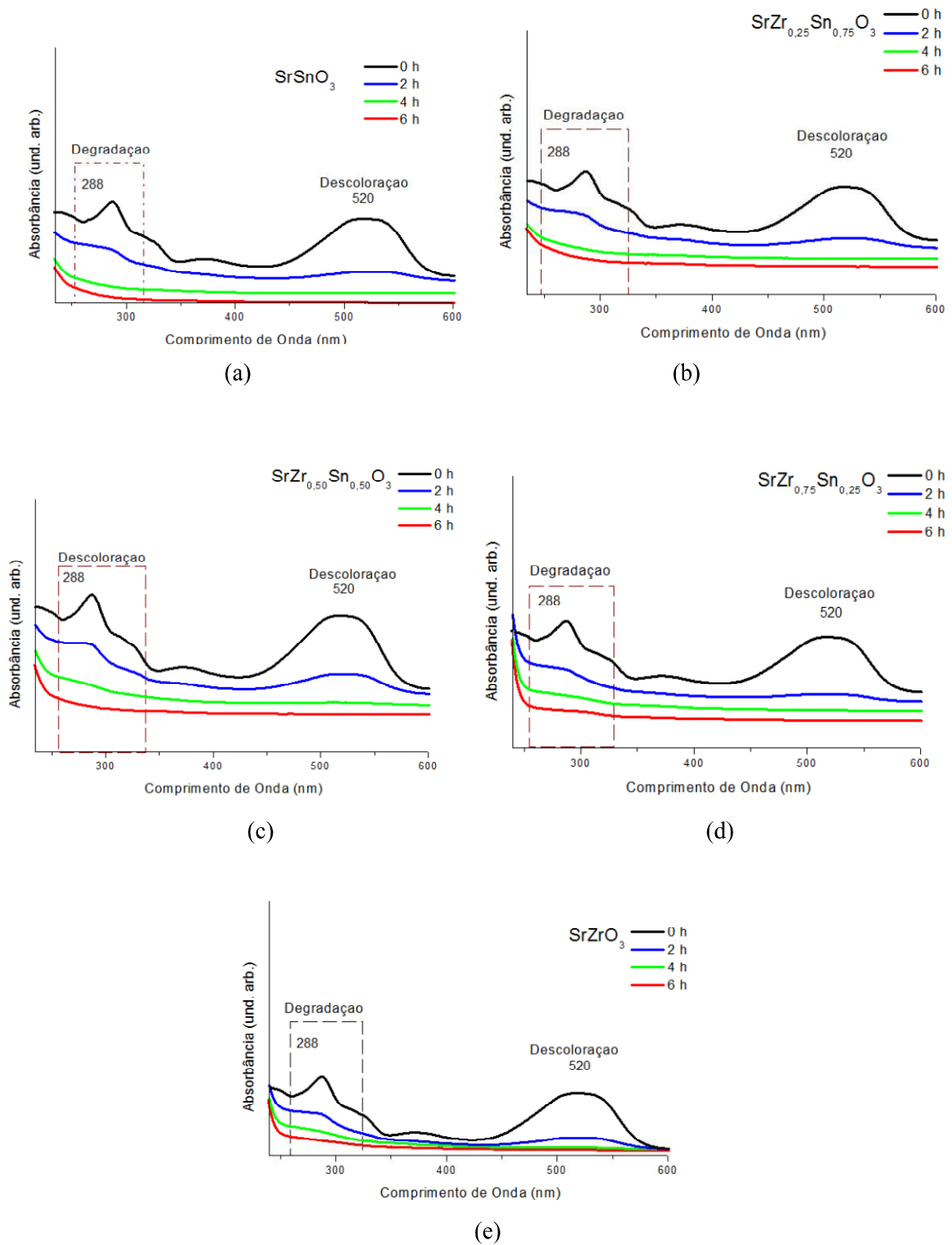
A partir das curvas de absorbância, representadas nas Figuras 5.4.1 foi calculada a energia do *gap*, utilizando o método de TAUC (WOOD e TAUC, 1972).

Os resultados dos *gaps* ópticos do sistema $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ indicam valores mais alto que para as amostra que apresentam uma maior concentração do cátion Zr^{4+} , em concordância da maior organização a curto alcance dentro dos poliedros observada através dos resultados de espectroscopia Raman. Uma vez que os matérias que apresentam uma maior ordenação a curto alcance apresentam valores de “*gap*” maiores.

5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS COM O SISTEMA $SrZr_xSn_{1-x}O_3$ DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%

Os ensaios realizados evidenciam a absorção do UV-vis do corante RB 133% e apresentam banda de absorção máxima em 520 nm. Na Figura 5.5.1 podem ser observadas as curvas de absorção do corante em relação ao tempo de reação e em quantidade do metal substituinte Zr^{4+} , no sistema $SrZr_xSn_{1-x}O_3$.

Figura 5.5.1 Curvas de absorção do corante Remazol Vermelho RB 133% da as amostras (a) SrSnO_3 , (b) $\text{SrZr}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{O}_3$, (c) $\text{SrZr}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{O}_3$, (d) $\text{SrZr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{O}_3$, (e) SrZrO_3 em função do tempo de degradação



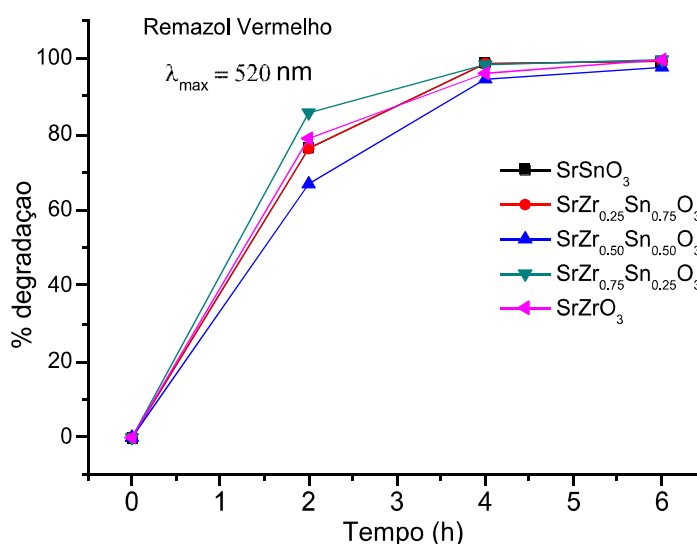
A partir da Figura 5.5.1 (a), (b), (c), (d) e (e) podemos observar uma elevada influência do tempo reacional no processo de degradação do corante RB 133% para todas as

amostras onde, em 2 horas de ensaio nota-se uma degradação considerável e uma maior eficiência são apresentadas para o tempo reacional de 6 horas.

O sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ apresentou uma eficiência apreciável no processo de degradação deste corante para todas as composições, este comportamento pode estar relacionado com os diferentes graus de distorções revelados pelas análises de Raman (Figuras 5.3.1) e Uv-visível (Figura 5.4.1 e Tabela 5.4.1), em função da quantidade do cátion substituinte Zr^{4+} no sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$, gerando diferentes níveis de perturbações nas estruturas de bandas destes materiais. Os difratogramas de DRX (Figura 5.1.1) revelaram uma perda de simetria deste sistema à medida que se elevava a quantidade de Zr^{4+} na estrutura cristalina. Na região dos poliedros, evidenciou-se através do Raman uma maior perturbação no sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ em função da substituição de estanho por zircônio no sítio B da perovskita. Estes comportamentos estão relacionados com as eficiências apresentadas para estes materiais no processo de degradação do corante RB 133%.

Na Figura 5.5.2 pode-se observar o percentual de degradação do corante RB 133% pelo sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ no tempo reacional de 6 horas, calculados a partir das curvas de absorção do Uv-visível.

Figura 5.5.2 Eficiência da gradação do corante Remazol Vermelho em função da concentração de Zr^{4+} no sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$



A diminuição na absorção da banda 520 nm indica uma descoloração rápida do corante RB 133% que pode ser atribuída a fragmentação do grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) da molécula do corante, pelo ataque dos radicais $^*\text{OH}$ no processo de oxidação, indicando assim que a

molécula foi descolorida. De acordo com os estudos de Thongchai e Luangdilok, (2000) sobre corantes, em um corante azo o grupo mais susceptível para uma fotodegradação é o cromóforo (-N=N-).

A banda em 288 nm relacionada com o anel aromático indica uma degradação por parte dos grupos aromáticos do corante RB 133%. Como pode ser observado na Figura 5.5.2 o sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ apresenta uma descoloração de 98% em média para o corante Remazol Vermelho no tempo reacional de 6 horas. Sobre tudo a amostra SrZrO_3 apresenta duas regiões de transição de fase como é observado na curva de absorbância do UV-Vis (Figura 5.4.1), o que pode estar relacionado ao fato de sua eficiência obter o valor de 99,7% de degradação. Pode-se destacar a eficiência das amostras $\text{SrZr}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ e SrZrO_3 que em duas horas de processo proporcionaram uma degradação em torno de 86 e 79%, respectivamente.

De uma maneira geral, o sistema apresenta uma eficiência notória até mesmo no tempo mínimo de processo, gerando assim, uma economia de energia, proporcionando que maiores volumes de efluentes possam ser tratados em tempos menores de exposição aos semicondutores sintetizados.

Desta forma, os semicondutores sintetizados mostram ser uma alternativa para o tratamento de efluentes, o qual apresenta esse tipo de corante. Sobre tudo uma das razões para a melhor eficiência fotocatalítica está relacionada a sua estrutura cristalina a qual possui octaedros distorcidos. Estas distorções presentes na estrutura é uma prerrogativa de fundamental importância para a degradação da solução do corante em questão. Valendo salientar que em trabalhos futuros do nosso grupo será incorporado em argilas modificadas, visando a facilitação no processo de separação dos fotocatalisadores do meio aquático, bem como, sua posterior reutilização.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As perovskitas $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ foram obtidas com êxito pelo método dos precursores poliméricos. De acordo com as análises de difração de raios-X, os materiais obtidos apresentam comportamento característico, uma vez que, com o aumento da concentração de Zr^{4+} nos sistemas promove uma maior desordem a longo alcance. Por outro lado, os espectros Raman destes materiais apresentaram maior grau de simetria a curto alcance (ordem a curto alcance) na região formador de rede (sítio octaedro), e menor grau de simetria (desordem a longo alcance) na região do modificador de rede (sítio dodecaedro), em função da ocupação simultânea dos cátions Zr^{4+} e Sn^{4+} no sistema cristalino da perovskita modificada. Os espectros de absorção de UV-Vis apresentam valores de *band gap* variando de 3.9 a 5.2 eV, devido ao aumento da quantidade de Zr^{4+} , levando a diferentes graus de distorção na estrutura perovskita, modificando as estruturas de banda dos materiais, conforme observados nos espectros Raman destes materiais

Os testes fotocatalíticos com o sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$, avaliando a influência do cátion substituinte Zr^{4+} no processo de degradação do corante Remazol Vermelho 133% obtiveram resultados consideráveis, apresentando para o sistema $\text{SrZr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ uma média de 98% de degradação do corante RB 133%.

Mostrando que, com o aumento da concentração do cátions Zr^{4+} o semiconductor sintetizado apresenta mais distorções no sítio octaedro proporcionando um maior desempenho nas atividades fotocatalíticas. Desta maneira o semiconductor sintetizado se mostra eficiente como uma alternativa para o tratamento de efluentes têxteis.

REFERÊNCIAS

ABIT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Perfil do setor têxtil e de confecção.**

ABIQUIM- Associação Brasileira de Indústria Química. **Corantes e pigmentos.**

AJMAL, A. et al. Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2138–2146, Jun 2016.

ALATON, I. A.; TEKSOY, S. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. **Dyes and Pigments**. v. 73, p. 31-39, 2007.

AL-RASHEED, R. A. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. **SWCC Acquired Experience Symposium held in JEDDAH**, 2005.

ALVES, M. C. F.; SOUZA, S. C.; LIMA, H. H. S.; NASCIMENTO, M. R.; SILVA, M. R. S.; ESPINOSA, J. W. M.; LIMA, S. J. G., LONGO, E.; PIZANI, P. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, p. 507-512, 2009.

ANANTHASHANKAR, R et al. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2014.

ANANTHASHANKAR, R et al. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2014.

ASGHER, M.; AZIM, N.; BHATTI, H. N. Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04. **Biochemical Engineering Journal**, v. 47, n. 1-3, p. 61–65, dez. 2009.

AZAD A.-M.; PANG T.Y.; ALIM M. Ultra-low temperature coefficient of capacitance (TCC) of the SrSnO₃-based electrical components. **Active and Passive Electronic Components**, v. 26, 2003.

AZAD, A. M. et al. Phase evolution and microstructural development in sol-gel derived MSnO_3 (M = Ca, Sr and Ba). **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 5475-5483, 2000.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Photoelectrochemical discoloration and degradation of organic pollutants in aqueous solutions. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BASTIAN, E. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil - Série P + L**. São Paulo: [s.n.], 2009.

CALLISTER W. D. **Materials Science and engineering: an introduction**. 7th edition. John Wiley & Sons: 2007.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, p. 983-989, 2006.

CHEN, Suhong et al. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from Phragmites Australis. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 149-156, mar. 2010.

DI PAOLA, A.; GARCÍA, L E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 3-29, 2012.

ELEMEN, S.; AKÇAKOCA KUMBASAR, E. P.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 1, p. 102-111, out. 2012.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. New trends for treatment of industrial effluents containing organochloride species. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FREITAS, G. F. G.; SOLEDADE, L. E. B.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; MELO, D. M. A.; CERQUEIRA, M. & NASAR, R. S. Photoluminescence in amorphous zirconium titanate. **Appl. Phys. A**, v. 78:355, 2004.

FOX, M. A; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 341, 1993.

FUJISHIMA, A; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, 1972.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78. 2000.

GOMES, Luciano. **Degradação Eletroquímica Do Corante Têxtil Alaranjado Remazol 3R Utilizando Diferentes Eletrodos**. 2009. Tese (doutorado em Físico-Química), Universidade de São Paulo, Instituto de química de São Carlos, São Carlos, 2009.

GUO, Zhonglu et al. Band gap engineering in huge-gap semiconductor SrZrO₃ for visible-light photocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 2042-2048, Fev. 2014.

HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; FUKUSHI, K. **Environ. Sci. Technol**, v. 37, p. 315, 2007.

HOFFMAN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMAN, D. W. **Chem. Rev**, v. 95, p. 69, 1995.

HU, X.; TANG, Y et al. Rapid Synthesis of Single-Crystalline SrSn(OH)₆ Nanowires and the Performance of SrSnO₃ Nanorods Used as Anode Materials for Li-Ion Battery. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 947–952, 2010.

ITO, T et al. Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. **Water Research**, v. 100, p. 458–465, Set 2016.

JOHNSON, M.; LEMMENS, P. Perovskites and thin films – crystallography and chemistry. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, 2008.

JOZWIAK, W., GUTOWSKA, A., KALUZNA-CZAPLINSKA, J. Degradation mechanism of reactive orange 113 dye by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone in aqueous solution. **Dyes Pigm**, v. 74, p. 41- 46, 2007.

JUNPLOY P.; THONGTEM S.; THONGTEM T. Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO₃ produced by a cyclic microwave radiation. **Superlattices and Microstructures**, v. 54, p. 1, 2013.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Spectroscopic characterization of precursors used in the Pechini-type polymerizable complex processing of barium titanate. **Chem. Mat**, v. 11, p. 438-450, 1999.

KONG, L et al. New synthesis route for lead zirconate titanate powder. **Ceramics International**, jan 2016.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. **Appl. Catal**, v. 49, p. 1, 2004.

KUNZ, A.; REGINATTO, V.; DURÂN, N. Combined treatment of textile effluent using the sequence Phanerochaete chrysosporium-azone. **Chemosphere**, v. 44, p. 281-287. 2001.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KUSUKTHAM, B. Preparation of interpenetrating polymer network gel beads for dye absorption. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 2, p. 1585-1591, 2006.

LEAL, Cláudia Sofia Mendes. **Solubilidade De Corantes Azo**. 2011. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química Industrial, Universidade da Beira Interior, Covilhã 2011.

LEE, C.W.; KIM, D.W.; CHO, I.S.; PARK, S.; SHIN, S.S.; SEO, S.W.; HONG, K.S. Simple synthesis and characterization of SrSnO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, 2012.

LEE, Y. H.; PAVLOSTATHIS, S. G. **Water Res**, v. 38, p. 1838, 2004.

LEITE, E. R.; SOUSA, C. M. G.; Longo, E.; Varela, J. A. Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition. **Ceramis International**, v. 21, p. 143, 1995.

LICHERON, M.; JOUARF, G.; HUSSON, E. Characterization of BaSnO₃ powder obtained by a modified sol-gel route. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, n.12, p.1453–1457, 1997.

LIU, Q. Z.; WANG, H. F.; CHENG, F.; WU, W. Single-crystalline transparent and conductive oxide films with the perovskite structure: Sbdoped SrSnO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 103, 2008.

LIU, Q.; LI, H.; FAN, L; Epitaxial BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ thin films on transparent La_{0.07}Ba_{0.93}SnO₃ electrodes. **Journal Alloys and Compounds**, v. 581, p. 479–483, 2013.

LUCENA G. L.; SOUZA J. J. N et al. New methodology for a faster synthesis of SrSnO₃ by the modified Pechini method. **Cerâmica**, v. 59, p. 249-253, 2013.

LUI, J. L.; LUO. H. J.; WEI, C. H. Degradation of anthraquinone dyes by ozone. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, n. 4, p. 880-886, 2007.

M.P. Pechini. Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same to form a capacitor. **US Patent 3330697**, 11 de jul de 1967.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 94, n. 1, p. 20-24, 2009.

MARIN, Sandra Liliana Albornoz. **Remoção dos corantes têxteis CI Reactive Blue 203 e CI Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de PósGraduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015.

MIZOGUCHI, H.; HANG W. Eng. and Patrick M. Woodward; Probing the electronic structure of ternary perovskite and pyrochlore oxides containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 1667-1780, 2004.

MODIRSHAHLA, N. Behnajady, M. A. **Chemosphere**, v. 62, 2006.

MOREIRA, E.; HENRIQUES, J.M.; AZEVEDO, D.L.; CAETANO, E.W.S.; FREIRE, V.N.; ALBUQUERQUE, E.L. Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO₃ from DFT calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 921, 2011.

MURUGAN, J.; CHISTENSEN, P.; EGERTON, T.; PURNAMA, H. Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO₂ powders and electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 273-283, 2009.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes a comparative study. **Separation and Purification Technology**, v. 48, p. 297-303, 2006.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. **New York: Wiley**, 1980.

NASSAU, K. **Color for Science, Art and Technology**. Elsevier Science B. V., New York, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, A. L. M.; SILVA, M.R. S.; SALES, H.; LONGO, E.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Effect of the composition on the thermal behaviour of the $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ precursor prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, p. 565-572, 2013.

PAVLOSTATHIS, S.G.; EPOLITO, W.J.; YANG, H.; BOTTOMLEY, L.A. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 594-600, 2005.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J. Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 22, p. 83 – 90, 1999.

PEÑA M.A.; FIERRO J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Review**, v. 101, 2001.

POLETI, D.; VASOVIC, D.; KARANOVIC, L.; BRANKOVIC, Z. Synthesis and Characterization of ternary zinc-antimony-transition metal spinels. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 112, 1994.

PORTER, J. J.; GOMES, A. C. The rejection of anionic dyes and salt from water solutions using a polypropylene microfiter. **Desalination**, Amsterdam, v. 128, p. 81-90, 2000.

R. ANDREOZZI; V. CAPRIO; A. INSOLA; R. MAROTTA. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and Recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S.; Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 10–18, 2009.

RANGEL, J. H. G.; SANTOS, H. C. C.; Oliveira¹, M. M.; Longo, E. **Síntese e Caracterização Estrutural De SnO₂ Dopado Com Ni**. HOLOS, Ano, 27, v. 4, 2011.

RAWAT, Deepak e MISHRA, Vandana e SHARMA, Radhey Shyam. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591–605, Jul 2016.

RIBEIRO, Jefferson Pereira. **Estudo Da Otimização Do Processo H₂O₂/Uv Para Degradação Do Corante Reazol Vermelho Rb 133%**. 2011. Dissertação (mestre em engenharia Civil), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2010.

SANTOS G. L. L. **Perovskitas de SrSnO₃: Fe depositadas sobre suportes comerciais para redução de NO com CO**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa, 2013.

SANTOS, M. A. **Remoção de Cor de Efluentes Têxteis através de um Processo Biológico**. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

SERPONE, N. et al. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid 1980s. **Photochemical Photobiological Sciences**, v.11, p.1121, 2012.

SHAHID, Mohammad e SHAHID-UL-ISLAM e MOHAMMAD, Faqeer. Recent advancements in natural dye applications: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 53, p. 310–331, ago 2013.

SIM H.; CHEONG S. W.; KIM B. G. Octahedral tilting-induced ferroelectricity in A₂SnO₃/A'SnO₃ superlattices (A,A'=Ca, Sr, and Ba). **Physical review B**, v. 88, 2013.

SOUZA, C.R.L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO₃ and Ca(Sn,Zr)O₃ perovskite compounds. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 36, p. 403-413, 2009.

TORRES, A. M. M et al. SrZrO₃ powders: Alternative synthesis, characterization and application as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting. **Elsevier**, v. 158, p. 66-71, Oct. 2015.

THONGCHAI, P.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. **Water Res**, v. 34, n. 17, p. 4177-4184, 2000.

TUNG, W. S., DAOUD, W. A. Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality. **J. Mater. Chem**, v. 21, p. 7858-7869, 2011.

VAN de ZEE, F. P. Anaerobic azo dye reduction. v. 154. f. **Doctoral Thesis**. Wageningen University, The Netherlands. 2002.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados - Princípios do tratamento biológico de águas residuais**. Belo Horizonte, UFMG. 416. p. 1997.

WAKANA, H.; ADACHI, S.; TSUBONE, K.; TARUTANI, Y.; KAMITANI, A.; NAKAYAMA, K.; ISHIMARU, Y.; TANABE, K. Fabrication of high-temperature superconductor single-flux-quantum circuits using a multilayer structure with a smooth surface. **Superconductor Science and Technology**, v. 19, p. 312, 2006.

WANG, S.; LU, M.; ZHOU, G.; ZHOU, Y.; ZHANG, A.; YANG, Z. Systematic investigations into SrSnO₃ nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods; **Journal of Alloys and Compounds**, v. 432, p. 265-268, 2007.

WANG, W.; BI, J.; WU, L.; LI, Z.; FU, X. Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst CaSnO₃ with microcube morphology. **Scripta Materialia**, v. 60, p. 186, 2009.

WU L.; C.-C. WU; M.-M. WU. Humidity sensitivity of Sr(Sn, Ti)O₃ ceramics. **Journal of Electronic Materials**, v. 19, 197, 1990.

YUAN H, Xu J, J. **Chem. Eng and Appl**, v. 1, p. 241, 2010.

ZAHARIA, C; SUTEU, D. Textile organic dyes e characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents e a critical overview. In: Puzyn, T. **Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention e Environmental and Analytical Update**, p. 55-86, 2012.

ZANONI, M.V.B., CARNEIRO, P.A., O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, p. 61-64, 2001.

ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite. **Chemical Physical Letter**, v. 418, 2006.

ZHANG, W.; TANG, J.; YE, J.; Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. **Journal of Materials Research**, v. 22, p. 1859-1871, 2007.

ZHENG, H.; CSETE DE GYORGYFALVA, G. D. C. et al. Raman spectroscopy of B-site order– disorder in CaTiO₃-based microwave ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2653–2659, 2003.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegração de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, p. 319, 1998.