UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

CYNTHIA RIBEIRO GUIMARÃES

PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS - ESTANATOS DE CÁLCIO APLICADAS NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO

CAMPINA GRANDE
2017

CYNTHIA RIBEIRO GUIMARÃES

PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS - ESTANATOS DE CÁLCIO APLICADAS NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO

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

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves

CAMPINA GRANDE

2017

É expressamente proibido 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 do trabalho.

G963p Guimarães, Cynthia Ribeiro..
Perovskitas de zirconatos [manuscrito] : estanatos de cálcio aplicadas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro / Cynthia Ribeiro Guimarães. - 2017.
62 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2017.
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química."

1. Zirconatos-Estanatos. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Corantes azos. 4. Tratamento de efluentes. I. Título

21. ed. CDD 660.284 23

CYNTHIA RIBEIRO GUIMARÃES

PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS - ESTANATOS DE CÁLCIO APLICADAS NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO

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

Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 02/08/2017.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Simone da Silva Simões.
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Prof. Dra. Soraia Carvalho de Souza
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A Deus pela imensa sabedoria e amor para com todos os seus filhos, aos meus pais, irmãos e familiares, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por sempre me guiar nos caminhos mostrando-me que o seu tempo é o único e adequado para a mim, por todos o livramentos concedidos, e por colocar pessoas abençoadas na minha trajetória.

Aos meus pais, Carlos e Patrícia, pelos ensinamentos, por acreditar neste novo caminho que escolhi e pelo apoio em todos os momentos que precisei.

Aos meus irmãos, Thiago José e Priscylla Maria pelo companheirismo, paciência e amor.

Aos meus avós, em especial a vó Tereza pela presteza quando solicito.

À minha orientadora Professora Dra. Mary Cristina, por confiar no meu trabalho, por todos os ensinamentos e amizade.

Aos meus amigos e companheiros de Laboratório e pesquisa, Sabrina Lira, Iranilma Maciel, Cleber Torres e Erica Santos.

Aos funcionários da UEPB e Técnicos dos Laboratórios, pela presteza e atendimento quando nos foi necessário.

À UEPB e CNPq pela bolsa durante a minha graduação e pelo apoio a pesquisa que desenvolvi durante esta trajetória.

Muito Obrigado a todos que contribuíram direto ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

“Entrega o teu caminho ao Senhor, confia nele, e ele o fará”.

Sl 37,5

RESUMO

Os azos corantes são os mais utilizados pelas indústrias têxteis, por apresentar baixo custo, boa fixação e cores variadas. Por outro lado, tem acarretado diversos problemas ambientais em corpos aquáticos, devido à resistência aos tratamentos convencionais de degradação. Neste sentindo, a fotocatálise heterogênea, vem se destacando, como alternativa viável para o tratamento destes efluentes. Dentre os semicondutores utilizados nos processos de fotocatálise heterogênea, se destacam as perovskitas do tipo ABO_3 por apresentar potenciais fotocatalíticos para degradação dos resíduos têxteis. Assim, o presente trabalho teve como objetivo a síntese do sistema ABO_3 modificado, $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) pelo método dos precursores poliméricos, visando avaliar a influência do cátion Zr^{4+} no sítio B da perovskita, por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Difração de Raios - X, Espectroscopias Raman e Espectroscopia de Absorção na Região do UV - Visível. Os semicondutores foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores poliméricos a 700 °C, apresentando estrutura perovskita do tipo ortorrômbica, conforme as cartas de indexação Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS (00-035-0790 e 77-1797). Através dos estudos realizados por Difração de Raios - X, foi possível observar maiores valores de largura meia altura para as amostras modificadas ($CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$, $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$ e $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$,) sendo maior para a amostra com 0,50 de Zr^{4+}. Em contra partida, apresentaram menores valores de tamanho de cristalito em comparação as amostras puras ($CaSnO_3$ e $CaZrO_3$), este comportamento indica a maior área de superfície para estas amostras, devido à desordem estrutural a longo alcance provocada pela competição simultânea dos cátions B nos sítios octaedros da perovskita. Em relação à fotocatálise heterogênea, os testes foram realizados para o corante Remazol Amarelo Ouro, monitorando as regiões de degradação (238 e 292 nm) e descoloração (412 nm) por Espectroscopia na região do UV-Visível. Apresentando resultados satisfatórios de 90% para a descoloração e 80,68% e 56,86% para as regiões de degradação dos grupos aromáticos para os semicondutores $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$ e $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$. Esses resultados são provenientes da influência da substituição de Sn^{4+} por cátion Zr^{4+} no sistema da Perovskita, gerando diferentes assimetrias nos sítios octaedro e dodecaedro. Dessa forma os semicondutores $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0), apresentam excelentes potenciais como alternativa no tratamento das águas residuais do setor têxtil, podendo assim, ser recuperada para reutilização em processos posteriores de tingimento e lavagens.

Palavras-Chave: Zirconatos-Estanatos. Fotocatálise heterogênea. Corantes azos.

ABSTRACT

The azides dyes are the most used by the textile industries, because they present low cost, good fixation and varied colors. On the other hand, it has caused diverse environmental problems in aquatic bodies, due to the resistance to the conventional treatments of degradation. In this sense, heterogeneous photocatalysis has been highlighted as a viable alternative for the treatment of these effluents. Among the semiconductors used in the heterogeneous photocatalysis processes, the perovskites of the ABO_3 type stand out because they present photocatalytic potential for the degradation of the textile residues. The aim of the present work was the synthesis of the modified ABO_3 system, $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 and 1,0) by the polymeric precursor method, aiming to evaluate the influence of Zr^{4+} In the B site of perovskite, by Infrared Region Absorption Spectroscopy, X - Ray Diffraction, Raman Spectroscopy and Absorption Spectroscopy in the UV - Visible Region. The semiconductors were successfully obtained by the polymeric precursor method at 700 °C, presenting perovskite structure of the orthorhombic type, according to the index letters Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS (00-035-0790 and 77-1797). Through the studies carried out by X - ray Diffraction, it was possible to observe larger half height height values for the modified samples ($CaZ_{r0,25}Sn_{0,75}O_3$, $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$ and $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$), being larger for the sample with 0,50 Zr^{4+}. In contrast, they presented lower crystallite size values compared to pure samples ($CaSnO_3$ and $CaZrO_3$), this behavior indicates the larger surface area for these samples, due to the long-range structural disorder provoked by the simultaneous competition of B cations at the octahedron sites of the perovskite. In relation to the heterogeneous photocatalysis, the tests were performed for Remazol Yellow Gold dye, monitoring the regions of degradation (238 and 292 nm) and discoloration (412 nm) by Spectroscopy in the UV-Visible region. With satisfactory results of 90% for discoloration and 80.68% and 56.86% for the degradation regions of the aromatic groups for the semiconductors $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$ and $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$. These results are due to the influence of the substitution of Sn^{4+} by Zr^{4+} cation in the Perovskite system, generating different asymmetries in the octahedron and dodecahedron sites. In this way, the $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 and 1,0) semiconductors present excellent potential as an alternative in the wastewater treatment of the textile sector and can be recovered for reuse in processes subsequent dyeing and washing.

Keywords: Zirconates-Estanatos. Heterogeneous photocatalysis. Azides dyes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do Remazol Amarelo Ouro – RNL 22
Figura 2 - Representação dos estados eletrônicos para os metais, semicondutores e isolantes 25
Figura 3 - Mecanismo simplificado da Fotocatálise heterogênea 26
Figura 4 - Estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pcmn do $CaZrO_3$ 27
Figura 5 - Estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pbmn do $CaSnO_3$ 28
Figura 6 - Representação esquemática do método Precursor Polímerico 30
Figura 7- Fluxograma do Citrato de Estanho 33
Figura 8 - Fluxograma do Citrato de Zircônio 34
Figura 9 - Fluxograma da síntese do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) pelo método dos precursores poliméricos. 36
Figura 10 - Imagem do Fotoreator 38

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinados a 700 °C por 2 horas 40
Gráfico 2 - Difratogramas de Raios - X do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinado a 700 °C por 2 horas 42
Gráfico 3 - Difratogramas de Raios - X entre 30 º e 34 º do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinado a 700 °C por 2 horas 43
Gráfico 4 - FWHM e Tamanho do cristalito para o sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinado a 700 °C por 2 horas 44
Gráfico 5 - Espectros Raman do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinados a 700 ºC por 2 horas 45
Gráfico 6 - Curvas de absorção sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinado a 700 °C por 2 horas 47
Gráfico 7 - Curvas de absorção da fotólise contendo corante RNL em função do tempo; (b) Influência em porcentagem da fotólise do RNL 49
Gráfico 8 - (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaSnO_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaSnO_3$ 50
Gráfico 9 - (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$ 50
Gráfico 10 - (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$ 51
Gráfico 11- (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$ 52
Gráfico 12 - (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaZrO_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaZrO_3$ 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação dos corantes em relação aos cromóforos 21
Tabela 2 - Tratamentos Físicos, Químicos e Biológicos. 23
Tabela 3 - Reagentes utilizados para a obtenção do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ 32
Tabela 4 - Frequências (cm^{-1}) das bandas de absorção do Raman e designações para as amostras $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ tratadas a 700 ºC por 2 horas..... 46
Tabela 5 - Valores de energia do gap em função da concentração para as amostras 48
Tabela 6 - Eficiência dos semicondutores em 6 h em relação aos comprimentos de onda monitorados 53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
BET	Análise de área de superfície por isortermas Brunauer, Emmett e Teller
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DOU	Diário Oficial da União
DRX	Difração de Raios - X
FHWM	Largura Meia Altura
GPa	Gigapascal
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LACOM	Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais
UV-C	Ultravioleta C

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14

2 OBJETIVOS 17

2.1 OBJETIVO GERAL 17

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17

3 REVISÃO DA LITERATURA 18

3.1 USO INADEQUADO DOS RECURSOS HÍDRICOS 18

3.2 CORANTES AZOS 19

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS 22

3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA 24

3.5 PEROVSKITAS DE ESTANATOS E ZIRCONATOS 26

3.6 MÉTODOS PRECURSORES POLIMÉRICOS 30

4 METODOLOGIA 32

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO MISTO $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ 32

4.2 CARACTERIZAÇÕES DA ESTRUTURA 36

4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho 37

4.2.2 Difração de Raios X 37

4.2.3 Espectroscopia Raman 37

4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível 37

4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS 37

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 40

5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 40

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 41

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN 44

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL 47

5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS PARA O SISTEMA $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ PARA O

RNL 48

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 55

REFERÊNCIAS 56

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural fundamental para a vida terrestre. Com o crescimento da população, há uma maior necessidade de produção de bens de consumo, ocasionando a poluição dos recursos hídricos através de diversas ações humanas. Entre os principais agentes poluidores desse recurso destacam-se as indústrias agrícolas (CHU et al., 2014; OGUNKUNLE et al., 2016), e as indústrias têxteis, por utilizar grandes volumes de água no processo de tingimento de suas peças (KHATRI et al., 2015).

Dos corantes disponíveis no mercado para as indústrias têxteis, os do tipo azo representam a maior parte da produção mundial, por disponibilizar uma ampla variabilidade de cores (WANG et al., 2017). Esse tipo de corante tem uma estrutura molecular complexa apresentando grupos cromóforos (-N=N-) ligados a anéis aromáticos incluindo alguns grupos funcionais como: $-OH^-$, $-CH_3$ e $-SO_3^-$. Devido a sua composição química, os azos corantes são de difícil degradação. Eles apresentam riscos à saúde humana, por serem substâncias carcinogênicas e mutagênicas. Já para os corpos hídricos, essas composições modificam o equilíbrio aquático, por terem a capacidade de alterar a passagem de luz, a solubilidade do oxigênio na água e como consequência, alterar a fotossíntese (AGUILAR et al., 2017; XU et al., 2017).

Dessa forma surge a necessidade de meios para a remoção desses tipos de corantes, de acordo com o artigo 16 inciso I da Resolução Nº 357 da CONAMA (BRASIL, 2005), é proibido as indústrias têxteis o descarte dos seus rejeitos que alterem a coloração da água do efluente e quando seus poluentes não são removidos por processos de coagulação, filtração simples e por sedimentação.

As águas residuais oriundas de indústrias têxteis são tratadas por três tipos de processos, o biológico, o físico e o químico. Dentre os métodos biológicos, estão os tratamentos por fungos de decomposição branca, culturas microbianas, adsorção por biomassa molecular. Nos quais apresentam limitações como não ser um método eficiente para todos os tipos de corante e produzirem compostos tóxicos na degradação (YAGUB et al., 2014). Os tratamentos físicos como filtração, adsorção e troca iônica são métodos que apresentam custos elevados e geram resíduos como lodos (PAZ et al., 2017). Por outro lado dos meios de tratamento químicos como,

ozonação, fotoquímica e processos oxidativos, precisa de meios ativadores (YAGUB et al., 2014), contudo são capazes de degradar os corantes têxteis. Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm sendo uma alternativa bastante promissora, dentre os outros tipos, por gerar radicais hidroxilas oxidantes e por degradar sem que haja a formação de resíduos secundários (HOSEINI et al., 2017).

A fotocatálise heterogênea é um tipo de POA's que vem sendo evidenciada na degradação de corantes em corpos hídricos oriundos de resíduos industriais por ser um método que gera poucos impactos ambientais (ARAÚJO et al., 2016). Trata-se de um processo químico que necessita de um material semicondutor e uma radiação (RIBEIRO, 2016). As perovskitas do tipo ABO_3 são matérias que apresentam a característica de materiais semicondutores (SHI, 2012). Sendo investigadas por apresentar propriedades promissoras para a aplicação tecnologica em varias áreas distintas, como em painéis solares, sensores de umidade e fotocatalisadores (CHEN, 2017; SALES et al., 2014).

Sales e colaboradores (2014) aplicaram a perovskita $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$, obtida pelo método de reação de estado sólido, na descoloração fotocatalítica do Remazol Amarelo Ouro. Monitorando a região responsável pela coloração do corante (410 nm), obtendo uma eficiência de 74% para o comprimento de onda de 410 nm. Para a composição que apresentou a maior concentração do cátion Ba^{2+}. Porém não houve resultados satisfatórios em 292 nm correspondentes a transição π-π* e para 238 nm na qual esta relacionada pela maior parte dos grupos aromáticos deste tipo de corante (MOURA, 2013).

Em relação às perovskitas de zirconatos e estanatos puras e modificadas, a literatura tem reportado algumas propriedades interessantes. Como matérias supercondutores de altas temperaturas e para a indústria refratária (CHAROONSUK et al., 2015), propriedades dielétricas com aplicações potenciais de Óxidos Condutores Transparentes, dispositivos eletrônicos, sensores químicos, baterias de lítio, sensores de umidade (MOREIRA et al., 2015). Bem como, catalizadores na síntese do biodiesel (KESIĆ et al., 2016) e materiais fotocatalizadores (SALES et al., 2014). Nos quais foram obtidos por vários métodos de sínteses sol-gel, co-precipitação, decomposição de nitratos, solvotermal, hidrotermal, hidrotermalização assistido por micro-ondas, método do estado-sólido. O zirconato de Cálcio ($CaZrO_3$) foi reportado na literatura por André (2014), como sensor de umidade, sendo obtido pelo método baseado nos precursores poliméricos e apresentando resultados

satisfatórios. Por outro lado, a obtenção do sistema modificado $Ca(Sn_y,Zr_{1-y})O_3$ é reportado por Tarrida e colaboradores (2009), sendo sintetizado pelo método de reação do estado sólido. Tendo como objetivo, o estudo estrutural deste material em relação à influência da substituição do cátion Zr^{4+} por Sn^{4+}. Uma vez que o método de reação do estado sólido envolve processos com altas temperaturas, necessitando de moagem durante o procedimento experimental, baixo controle estequiométrico e pressão, e em alguns casos as amostras são prensadas (BRADHA et al., 2017), tornando este método dispendioso de equipamentos.

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ pelo método dos precursores poliméricos, por se tratar de um método simples, de baixo custo e elevado controle estequiométrico com intuito de aplicação no processo de fotodegradação do corante Remazol Amarelo Ouro.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e avaliar o sistema modificado $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) pelo método dos percussores poliméricos, visando a aplicação em processos de fotodegradação do corante Remazol Amarelo Ouro.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a influência do cátion Zr^{4+} em relação à ordem - desordem estrutural no sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) visando as propriedades catalíticas;

Testar as propriedades catalíticas no processo de fotodegradação do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) utilizando o corante Remazol Amarelo Ouro com reator fotocatalítico equipado com lâmpada UV-C.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 USO INADEQUADO DOS RECURSOS HÍDRICOS

A Natureza oferece aos seres humanos recursos que proporcionam a sobrevivência e o bem-estar do mesmo, acarretando uma relação entre eles. Porém, essa interação nem sempre é positiva, por ocasionar grandes impactos ambientais. A água é um recurso natural primordial para a existência da vida terrestre, dentre o volume de água existente na Terra apenas 3% é água doce, nos quais 79% esta sob a forma de geleiras e calotas polares (TAHIR, 2016). Havendo uma grande necessidade de preservar os recursos hídricos (INAGAKI et al., 2015).

O maior consumo de água, na maioria dos países, ocorre no campo, oriundo da agricultura intensiva, seguido pelas indústrias e uso doméstico (NEVES, 2015). Em relação às indústrias, a têxtil se destaca não só por consumir grandes volumes de água, mas também por ser responsável pelo descarte de grandes volumes de rejeitos, nos quais não são incorporados ao produto durante o desenvolvimento. Os rejeitos possuem elevadas cargas orgânicas, alto teor de sais inorgânicos, sólidos suspensos, presença de surfactantes e altas concentrações de corantes (NASCIMENTO, 2017).

No final dos procedimentos têxteis há uma considerável perda de corantes, estima-se que 20% sejam descartados (NEVES, 2015). Portanto, se os rejeitos não forem tratados antes de descartados, irão ocasionar influências sobre o meio ambiente e os seres vivos (HU et al., 2016). Dessa forma, as indústrias de corantes têxteis, se tornam contaminantes da água e do solo (KHANDARE, 2015).

Alguns dos corantes têxteis apresentam periculosidade à saúde humana, uma vez que são mutagênicos e carcinogênicos. Quando são descartados nos recursos hídricos interferem no equilíbrio do ecossistema (KHANDARE, 2015), modificando o processo de fotossíntese. A variância ocorre por alterar a cor da água, reduzir a solubilidade do oxigênio, além dos corantes persistirem no ambiente devido a sua bio-recalcitrante (SONG, et al. 2017; FÁVARE, 2010).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, ABIT, o Brasil é o quinto maior produtor mundial têxtil, apresentando 32 mil empresas

formais neste setor, de acordo com dados referentes ao ano de 2015 (PERFIL SETOR, 2017). Na região Nordeste do país este setor apresenta, segundo Garcia (2010), um aumento nos investimentos das indústrias têxteis oriundos da reestruturação produtiva do setor. Uma vez que, o Nordeste apresenta condições favoráveis de financiamento, incentivos fiscais e redução do custo de trabalho. A necessidade de propor tratamentos para os resíduos têxteis recebe um maior destaque no nordeste, tendo em vista que esta região está passando por uma crise hídrica grande, causada pela escassez de chuvas. Tornando a água, um recurso natural ainda mais precioso.

No século passado já foi observado à restrição legal do uso da água, destacando, os descartes de efluentes tratados, a fim de, determinar parâmetros ideais para os seus lançamentos sem que haja um prejuízo no ecossistema (ARAÚJO et al., 2016).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, na Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005 publicada no DOU Nº 053, de 18/03/2005 em seu artigo 16 (BRASIL, 2005):

> Art. 16. As águas doces de classe 3 observarão as seguintes condições e padrões: [...] I - condições de qualidade de água:... e) não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Assim, a necessidade de tratamentos prévios de resíduos industriais oriundos de corantes têxteis é de fundamental importância, uma vez que, os corantes mais utilizados no setor têxtil são do tipo azo, nos quais não pode ser removido pelos tratamentos permitidos pelo artigo 16, inciso I da CONAMA, na Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005 publicada no DOU Nº 053 (BRASIL, 2005). Os tipos de corante, especificamente os do tipo azo será melhor descrito no tópico seguinte.

3.2 CORANTES AZOS

Corantes são compostos orgânicos ionizantes e aromáticos coloridos que tem afinidade por um substrato ao qual está sendo aplicado. Ele apresenta coloração por

absorver luz na região do visível do espectro eletromagnético (NATARAJAN, 2017).

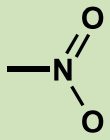
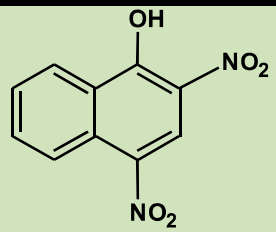
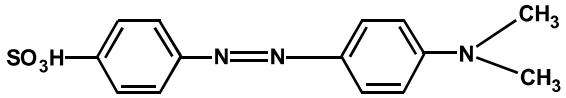
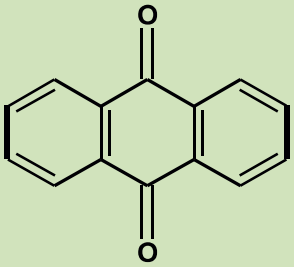
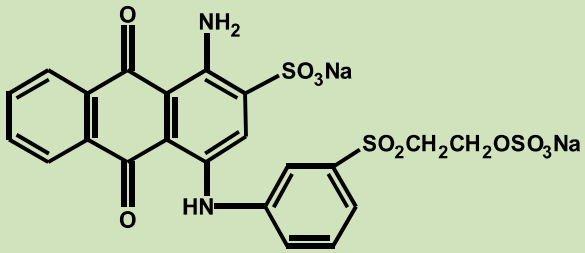
Os corantes sintéticos estão presentes em um vasto mercado industrial, passando pelos setores alimentícios, têxteis, farmacêuticos e cosméticos, impressão de tinta da manufatura. Eles representam em torno de 100.000 corantes comerciais conhecidos, nos quais são produzidos por ano 700.000 toneladas (WANG et al., 2017).

Os corantes são classificados quanto a sua fixação nas fibras do tecido e quanto a sua estrutura química. Para os corantes têxteis, a forma de fixação das fibras no tecido em solução aquosa envolve interações iônicas, de Van der Waals, de Hidrogênio e covalentes (IRIKURA, 2013). Leal (2011) classifica os corantes de acordo com o método de fixação à fibra, como: ácidos, azóicos, básicos, branqueadores, diretos, dispersos, de cuba, de enxofre, pré-metalizados e reativos.

A estrutura química dos corantes têxteis envolvem dois grupos: cromóforos e auxocromos (grupo funcional). Os cromóforos são os responsáveis pela coloração do corante, oriunda da absorção da radiação visível (LEAL, 2011). Isso ocorre por esse grupo promover uma mudança energética na nuvem dos elétrons, resultando na absorção de radiação do composto nesta faixa do visível (NATARAJAN, 2017). Os auxocromos estão relacionados à fixação nas fibras, na qual a cor é intensificada/modificada por esse grupo (FERREIRA, 2009), nos quais, são os substituintes doadores ou aceptores de elétrons (LEAL, 2011).

A Tabela 1 apresenta os tipos de corantes mais comuns, quanto à classificação. Estando baseado no tipo de cromóforo presente em sua estrutura molecular (LEAL, 2011).

Tabela 1 - Especificação dos corantes em relação aos cromóforos

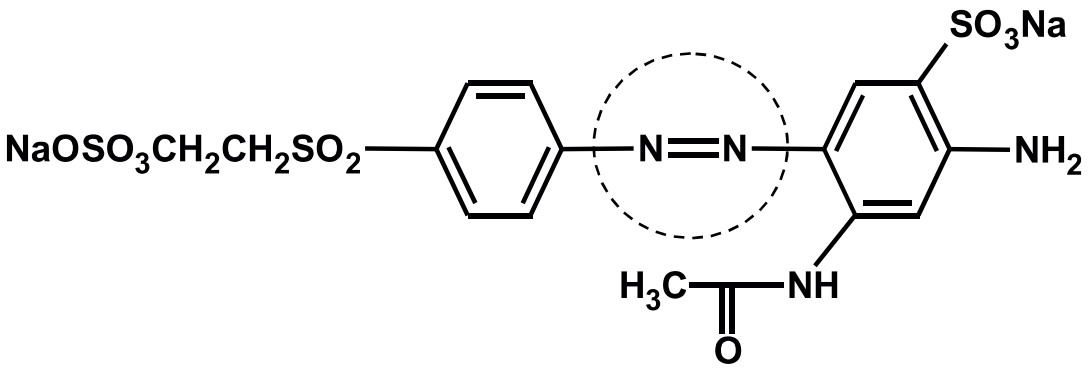
Classe	Cromóforo	Estrutura Molecular
Nitro		
Azo		
Antraquinoma		

Fonte: Adaptado de Leal, 2011.

Os corantes do tipo azo são os mais utilizados industrialmente, devido ao seu baixo custo em síntese, a variabilidade de disponibilidade de cores, a elevada estabilidade fotolítica e a resistência à quantidade de agentes oxidantes (LIU et al., 2017), representando cerca de 60 % do mercado mundial de corantes. Moura (2013) retrata que os corantes do tipo azo recebem varias classificações, como reativos, básicos, ácidos, diretos, dispersos, mordente, dentre outras.

A variabilidade e intensidade das cores dos corantes azos são relacionadas, segundo Leal (2011) ao tipo de substituintes e a posição que ocupam no anel aromático, juntamente com o número de grupos azo e o tipo de anel. A Figura 1 representa a estrutura do Corante Remazol Amarelo Ouro, destacando o grupo cromóforo, caracterizando esse tipo de corante como Azo.

Figura 1 - Estrutura do Remazol Amarelo Ouro – RNL



Fonte: Adaptado de Moura, 2013.

Segundo Moura (2013) o comprimento de onda 411 nm é específico para a rápida descoloração do RNL; 292 nm esta relacionado à transição π-π* do anel aromático ligado ao grupo -N=N- e 238 nm degradação por parte dos grupos aromáticos do corante. Sendo assim, estes comprimentos de onda serão os monitorados para os futuros testes fotocatalíticos que serão discutidos no tópico 5.3.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O tratamento de águas residuais, contaminadas por corantes industriais, é realizado por três métodos: o biológico, o físico e o químico (NETO et al., 2011). Os métodos biológicos são ineficientes na degradação de corantes, pelo fato das estruturas resistentes e estáveis dos corantes, em especial, os sintéticos. Nos métodos físicos, os poluentes são apenas transferidos de uma fase para outra, sem que haja a degradação, e os métodos químicos apresentam custos (FAHIMIRAD, 2017), e utilizam reagentes químicos, tais como, agente de coagulação e oxidantes (FERREIRA, 2015). O objetivo dos tratamentos é de ocasionar a transferência de fase do material que contamina os efluentes, e se viável, que as composições sejam degradadas a compostos inertes como CO_2 e H_2O (NETO et al., 2011).

A Tabela 2 apresenta alguns métodos para a degradação de efluentes com contaminação de corantes têxteis, de acordo com os três tipos de tratamentos, o biológico, o físico e o químico.

Tabela 2 - Tratamentos Físicos, Químicos e Biológicos.

Tipos de Tratamento	Método	Vantagens	Desvantagens
Biológico	Descoloração por fungos de decomposição branca	Os fungos são capazes de degradar corantes utilizando enzimas	A produção de enzimas provou não ser confiável
	Outras culturas microbianas	Descorado em 24-30 h	Em meios aeróbicos, os azos corantes não são simplesmente metabolizados
	Adsorção por biomassa microbiana viva / morta	Alguns corantes apresentam afinidade com as espécies microbianas	Não é eficaz para todos os corantes
Físico	Adsorção por carvão ativado	Remoção da grande maioria de corantes	Alto custo
	Filtração por membrana	Remoção de todos os tipos de corante	Formação de lodo concentrado
	Coagulação eletroquímica	Viável economicamente	Grande produção de lodo
Químico	POA's	Fácil aplicação	(H_2O) precisa de meios ativadores
	Sais de H_2O_2 + Fe (II) (Reagente de Fenton)	O meio químico Fenton é satisfatório	Geração de lodo
	Ozonização	O $O_{3(g)}$ pode ser usado, sem aumentar o volume de águas residuais e de lamas	Meia-vida curta (20 min.)

Fonte: Adaptado de YAGUB et al., 2014

Dentre os processos químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm se destacando, na degradação dos efluentes. Por modificar parcialmente ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns (ARAÚJO et al., 2016; TEIXEIRA, 2015).

Os Processos Oxidativos Avançados são, segundo Ferreira (2015), um método ambiental apropriado, pelo fato que neste processo o radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) é o principal oxidante envolvido, no qual apresenta um potencial padrão de redução de 2,8 V. Este valor proporciona ás moléculas orgânicas de reagirem rapida e indistintamente, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de

hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. Há casos em que hipoclorito ou hidroxila são os únicos agentes intermediários, para a degradação de poluentes orgânicos e mineralizá-lo (FERREIRA, 2015; INAGAKI et al., 2015).

Os POA's são classificados em heterogêneo e homogêneo, fotoquímicos ou não fotoquímicos, sendo uma característica principal de todos é a utilização de radicais de hidroxila como espécie oxidante (TEIXEIRA, 2015). Os principais POA's são Químicos (processo Fenton), Fotoquímicos (incluindo H_2O_2/UV, O_3/UV, O_3/H_2O_2/UV, Foto-Fenton, Fotocatálise heterogênea), Sonoquímicos (incluindo US, O_3/US, H_2O_2/US, Fotocatálise/US, Sono-Fenton), e Eletroquímicos (incluindo Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-Fenton) (ARAÚJO, et al. 2016). Dentre os Processos Oxidativos Avançados, a fotocatálise heterogênea vem sendo largamente avaliada (NERIS, 2014), no qual será melhor descrito a seguir.

3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

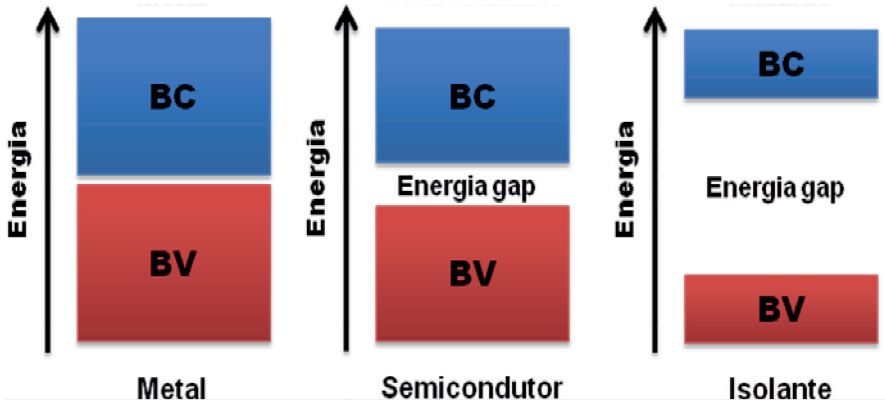
O início da fotocatálise foi dado em 1972 em um trabalho pioneiro de Fujishima e Honda, tendo como análise a oxidação da água em suspensão de TiO_2, emitido em uma célula foto-eletrolítica (GARCIA, 2016; SILVA, 2016). A partir desse trabalho, houve um progresso nos estudos referentes aos processos fotocatalíticos. Garcia (2016) define o termo de fotocatálise como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. Este método é fracionado em fotocatálise homogênea e heterogênea, sendo distinguida correspondentemente pela ausência ou presença de catalisadores, assim como, a radiação (RIBEIRO, 2016).

A fotocatálise heterogênea é um significativo Processo Oxidativo Avançado, nos recentes anos, por apresentar a capacidade de destruição de pequenas proporções de poluentes orgânicos e solúveis em água (CAMPOS et al., 2016). O seu princípio é a excitação de um semicondutor através da luz. Este semicondutor perante a atuação de fótons ocasiona a oxidação de radicais livres, possibilitando a destruição de compostos adsorvidos em sua superfície (YASMINA et al., 2014).

Os semicondutores apresentam um vazio de energia, no qual não há níveis energéticos para promover a recombinação de um elétron e buraco por fotoativação, sendo distinto dos metais, nos quais apresentam um estado eletrônico continuo. Este vazio que vai a parte superior da Banda de Valência (BV) até a parte inferior da

Banda de Condução (BC) é denominado de *bang gap*, como esta representado na Figura 2 (SIMONSEN, 2014).

Figura 2 - Representação dos estados eletrônicos para os metais, semicondutores e isolantes

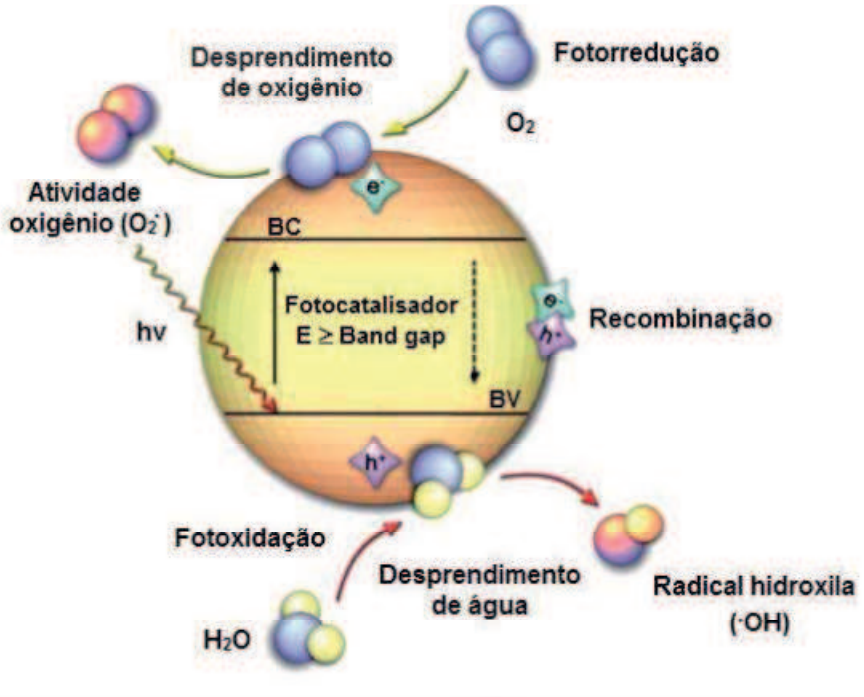


Fonte: Adaptado de Simonsen, 2014

Com isso, os semicondutores são promissores na utilização de focatalisadores, devido a sua estrutura eletrônica. Na qual a banda de Valência é preenchida e a banda de condução está vazia. No momento em que há uma incidência de energia, maior ou igual à energia de *band gap*, sobre a superfície do material, um elétron salta da banda de Valência para a banda de condução, ocasionando um buraco na BV e consequentemente o par elétron/buraco através de recombinação. Este par elétron/buraco pode liberar energia na forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, nos quais está aderida a superfície do semicondutor (CATANHO, 2006; MOURÃO, 2009).

O par elétron/buraco pode reagir de três formas possíveis, como representado na Figura 3. Os pares elétrons-buracos (1) se recombinam rapidamente na superfície ou na maior parte do fotocatalisador, (2) elétrons difundem para a superfície do fotocatalisador e reagem com moléculas de oxigênio adsorvidos, produzindo radicais reativos de oxigênio, e (3) os buracos oxidam as moléculas da água ou adsorvem hidróxidos, formando radicais hidroxilos ($^{\bullet}OH$) que são bastante oxidantes (TUNG, 2011).

Figura 3 - Mecanismo simplificado da Fotocatálise heterogênea



Fonte: Tung, 2011

Os radicais gerados ($OH^{\bullet}$, $O_2^{\bullet}$, $R^{\bullet}$) são oxidantes que podem quebrar compostos como poluentes, pesticidas, herbicidas, corantes, entre outros; que são adsorvidos na superfície do semicondutor. Os produtos finais deste mecanismo primordialmente são água e dióxido de carbono, intermediários. Portanto, após uma serie de processos de adsorção e dessorção, o poluente em uma fase liquida, será degradado pelo fotocatalisador com o auxílio de radicais gerados por radiação UV (YASMINA et al., 2014).

3.5 PEROVSKITAS DE ESTANATOS E ZIRCONATOS

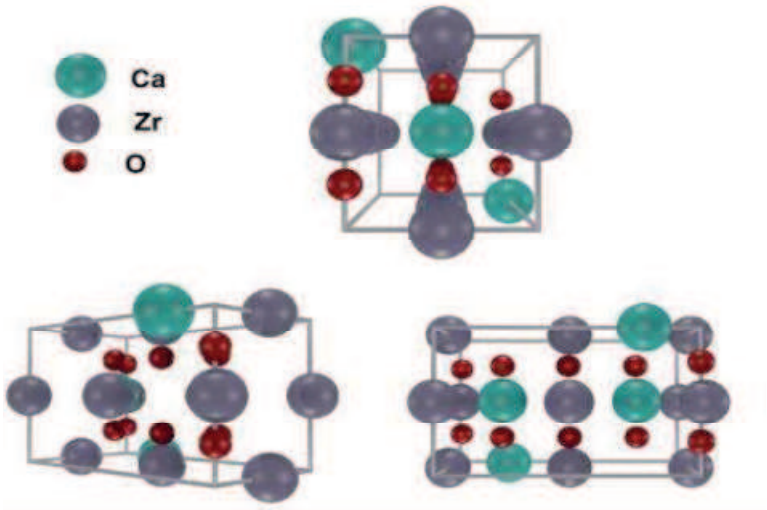
Gustav Rose, químico e mineralogista descobriu o $CaTiO_3$ em 1839. Ao estudar a estrutura desse composto, ele a nomeou de perovskite em homenagem ao russo Lev Alexeievich Perovsky. A partir desse momento, o nome perovskita foi aplicado para vários compostos naturais ou sintéticos que apresentem a estrutura e estequiometria equivalente a ABX_3 (FENG, 2008; SILVA, 2008).

A estrutura ideal da perovskita do tipo ABO_3 é a cúbica simetria, na qual apresenta uma rede tridimensional BO_6, onde o cátion A, localizado no centro do cubo ocupa um local no dodecaedro que por sua vez é ligado por 8 octaedros.

Porém, a estrutura cúbica perfeita só é obtida a altas temperaturas. Na temperatura ambiente, a perovskita ABO_3 apresenta a estrutura ortorrômbica, na qual sofre transições estruturais até o cubo, sob altas temperaturas. Com isso a estrutura apresenta deformações, induzindo as distorções do octaedro BO_6. As distorções em relação ao ângulo de inclinação variam de acordo com a proporção do tamanho dos cátions que ocupam os sítios A (dodecaedro) e B (octaedro) (TARRIDA, 2009).

Perovskitas como $CaZrO_3$ (Figura 4) e $CaSnO_3$ (Figura 5), apresentam o mesmo tipo de estrutura, a ortorrômbica. Quando elas são comparadas a perovskita de zirconato de cálcio apresenta maior distorção (SHIMIZU et al., 2009).

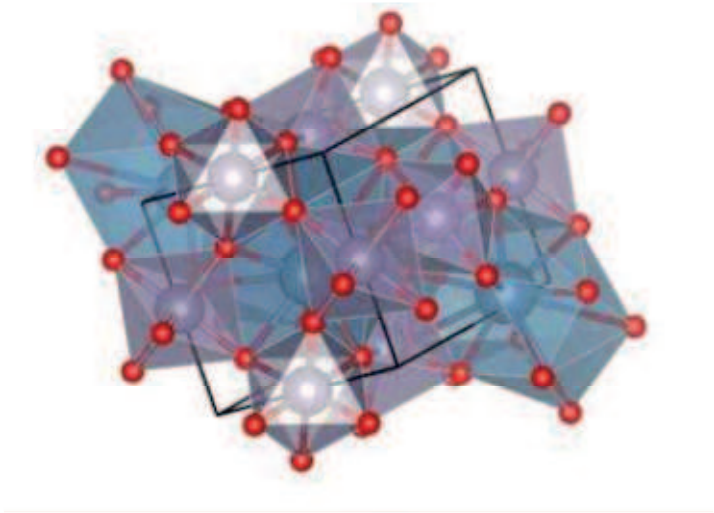
Figura 4 - Estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pcmn do $CaZrO_3$



Fonte: Rosa et al., 2015

O $CaZrO_3$ é ortorrômbico do grupo espacial Pcnm a temperatura ambiente, apresentando pequenas distorções no octaedro ZrO_6. Já a baixas temperaturas essa perovskita apresenta a estrutura cúbica e grupos espaciais Pbnm e Pm3m após tratamentos térmicos de altas temperaturas (ROSA et al., 2015).

Figura 5 - Estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pbmn do $CaSnO_3$



Fonte: Maul et al., 2016

As perovskitas $CaSnO_3$ a temperatura ambiente apresentam a estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pbnm, nas quais são geralmente estáveis a 40 GPa e 2000 K (MAUL et al., 2016).

Os compostos de tipo perovskita $(Ca_x, Sr_{1-x})ZrO_3$ e $Ca(Sn_y, Zr_{1-y})O_3$ são sintetizados por reação de estado sólido, sendo estudadas por Tarrida (2009) em relação as suas estruturas simétricas e assimétricas, em função da substituição dos cátions nos óxidos. Para os sistemas $(Ca_x, Sr_{1-x})ZrO_3$ e $Ca(Sn_y, Zr_{1-y})O_3$ foi observado por técnicas de caracterização a diminuição do tamanho médio do cátion A e B, em função do aumento de x e y, aumenta o número de modos vibracionais, indica uma estrutura mais assimétrica.

Perovskita do tipo ABO_3, onde A = Ca, Sr, Pb e B = Ti, Zr, são óxidos que vem sendo investigado devido a sua aplicação tecnológica. Essas estruturas apresentam simetrias distintas, variando com o método usado e da ordem estrutural, as simetrias podem ser, por exemplo, a célula unitária cúbica, tetragonal e distorções (ROSA et al.,2015).

Perovskitas como $MSnO_3$, M = Ca, Sr, Ba apresentam propriedades dielétricas, nas quais a aplicação está nos potenciais de óxidos de condução transparente. Sendo utilizados nas células fotovoltaicas e orgânicas como emissores de luz; assim, como são semicondutores. Sendo utilizados também como dispositivos eletrônicos químicos, condensadores estáveis, sistemas de fotoeletrólise de água, baterias de lítio e sensores de umidade (ALVES et al., 2013; MOREIRA et al., 2015). Já óxidos como $CaTiO_3$, $CaMnO_3$, $CaZrO_3$ e $Ca_2Fe_2O_5$ são reportados

como base de catalisadores sólidos nas reações de transesterificação de etanol a baixas temperaturas (KESIĆ et al., 2016). Como semicondutores, as perovskitas do tipo ABO_3 vem sendo estudada como fotocatalisadores eficientes (CHEN, 2017; MAHATO, 2017; ZHU et al., 2017), apresentando a capacidade de adsorção de corantes orgânicos, como o semicondutor $CoTiO_3$ (MAHATO, 2017). Sales e colaboradores (2014), aplicou o sistema $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ também como semicondutor para a descoloração do RNL.

Os métodos de sínteses para a obtenção de perovskitas são variados, dentre eles podemos citar: o sol-gel, co-precipitação, decomposição de nitratos, solvotermal, hidrotermal, hidrotermalização assistido por micro-ondas, método do estado-sólido, método precursores poliméricos (BRADHA et al., 2017; MAGALHÃES, 2017; PALVA, 2014)

O método sol-gel apresenta desvantagens por apresentar dificuldade no controle do pH, a instabilidade (SHEU, 2017), alto custo dos precursores utilizados, assim como o número ilimitado dos precursores e a demora do procedimento de reação. Assim como, o controle minucioso das condições experimentais sintéticas, para que a reprodutibilidade das propriedades finais dos materiais seja disponível (BENVENUTT, 2009).

O método do estado sólido envolve processos com altas temperaturas, necessitando de moagem durante o procedimento experimental, e em alguns casos as amostras são prensadas (BRADHA et al., 2017), tornando este método dispendioso de equipamentos.

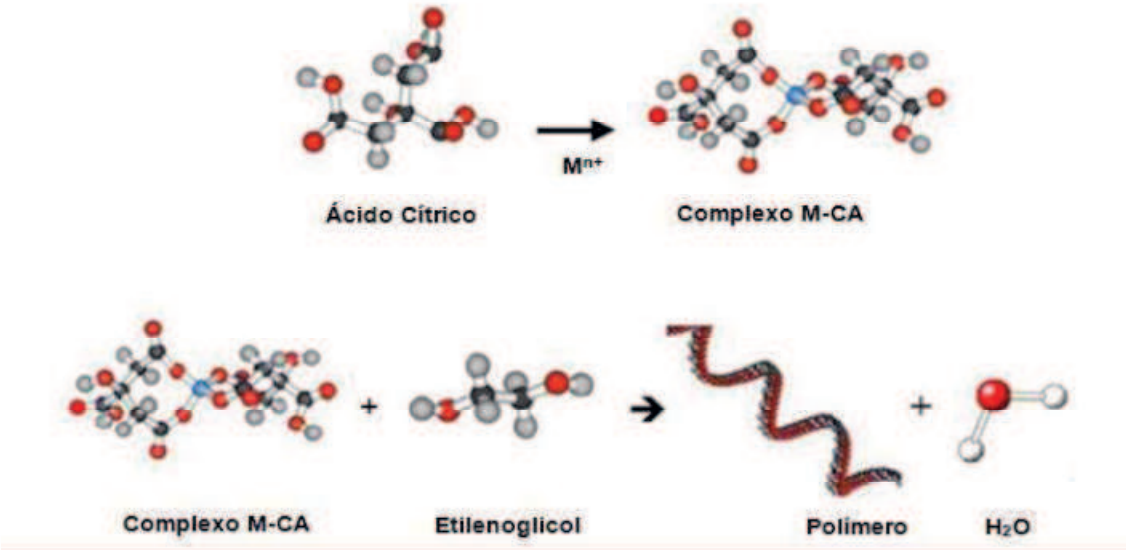
Cada método apresenta a sua particularidade, o Método do Precursor Polimérico apresenta variados pontos positivos, como: baixa temperatura durante a rota sintética e para obter materiais com alta pureza; baixo custo dos precursores utilizados; homogeneidade química na escala molecular de vários componentes; controle da estequiometria em sistemas complexos e área superficial elevada (TU, 2011; TSUYUMOTO, 2010). Em virtude dos pontos positivos descritos, este método é proposto para a obtenção do material $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ tendo a sua metodologia descrita no tópico seguinte.

3.6 MÉTODOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

O método dos precursores poliméricos é uma derivação do método de Pechini, este método é bastante utilizado para a síntese de pós cerâmicos policristalinos e monofásicos, e filmes finos (NEGREIROS, 2014). O método de Pechini é baseado na formação de quelatos de cátions metálicos e ácidos carboxílicos, geralmente o ácido cítrico, formando complexos estáveis. A proporção entre o ácido cítrico e o metal varia de 2 a 8 mols para 1 mols, respectivamente, de acordo com Pechini (1965). Em seguida um poliálcool é adicionado para que ocorra uma reação de poliesterificação, através da condensação entre o álcool e o quelato de ácido, sob agitação e aquecimento a temperatura menor que 100 ºC (GALVÃO, 2010), como ilustrado na Figura 6.

O etileno glicol é de suma importância para manter a fixação do complexo metal – ácido cítrico na rígida rede polimérica. Diminuindo o isolamento dos metais durante a pirólise a altas temperaturas, preservando assim, a estequiometria final da composição (RIBEIRO, 2011). Em relação à temperatura de polimerização, Omori e colaboradores (2014) realizou dois métodos de síntese pelo método precursor polimérico, no qual um dos métodos utiliza a temperatura de 80 ºC para a polimerização, porém a reação não é estequiométrica.

Figura 6 - Representação esquemática do método Precursor Polímerico



Fonte: Silva, 2014

A resina polimérica é então, tratada termicamente para a obtenção do material desejado. O primeiro tratamento térmico é responsável pela quebra das cadeias poliméricas e a queima do material quando estão submetidos a temperaturas próximas de 300 ºC. A formação do cristalito dos óxidos é ocasionada a partir de uma variação de temperatura entre 300 ºC e 900 ºC, sendo ocasionado pela oxidação dos cátions (GALVÃO, 2010).

Durante o método de Pechini, a etapa mais crítica é a obtenção do precursor amorfo, o qual após os tratamentos térmicos adequados resulta no pó cristalino pretendido. Esta metodologia permite a obtenção de pós com alta área superficial, homogeneidade química e distribuição de fase controlada (LIMA, 2015).

Alguns fatores são agentes influenciadores para obter resultados otimizados no método dos Precursores Poliméricos, como a proporção entre o ácido cítrico e o metal, na qual está relacionada a estequiometria da composição (óxido); ácido cítrico e o etileno glicol, em que a proporção entre eles não afetam a estequiometria dos óxidos, porém exige uma maior variação na temperatura de eliminação da matéria orgânica; pH do meio, assim como, o excesso dos reagentes utilizados (SILVA, 2014).

Salomão (2016), retrata que o tamanho das partículas pelo método é nanométrica, assim como Mamonova e colaboradores (2017), apresenta que esse método é vastamente utilizado para a produção de pós precursores cerâmicos a laser, tendo uma dimensão típica de 500 a 1000 nm em relação ao tamanho da partícula e em relação ao tamanho do cristal, nas regiões de dispersão coerentes, de 30 a 50 nm.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO MISTO $CaZr_xSn_{1-x}O_3$

Os pós do sistema modificado $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) foram obtidos através do método dos precursores poliméricos, no qual é uma derivação do método de Pechini, sendo desenvolvido e patenteado por Magio Pechini em 1967 (PECHINI, 1967).

Os reagentes utilizados na síntese do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados para a obtenção do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$

Reagente	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7.H_2O$	99,5	NEON
Etilenoglicol	$HO.CH_2.CH_2.OH$	99,0	Química Moderna
Acetato de Cálcio	$Ca(CH_3COO)_2.H_2O$	99,0	Química Moderna
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Química Moderna
Cloreto de Estanho	$Sn.Cl_2.2H_2O$	99,9	Dinâmica
N-propóxido de Zircônio	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	70,0	Sigma Alderich

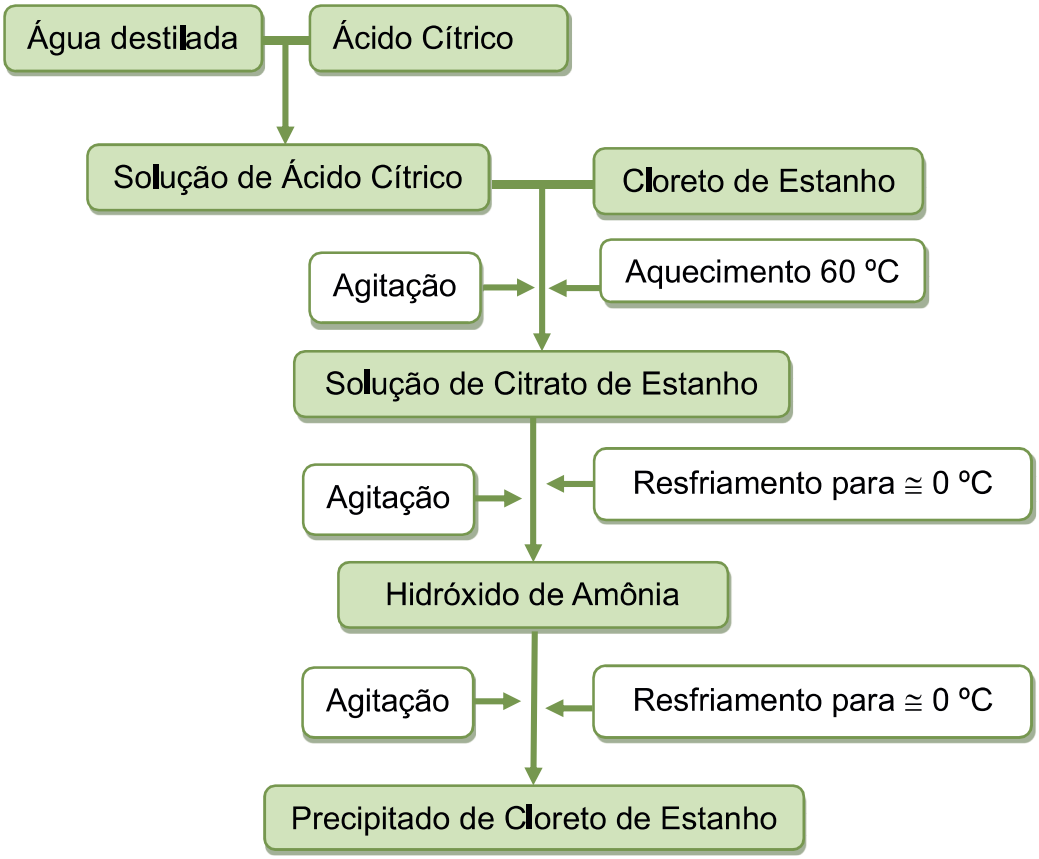
Fonte: Própria do autor

As sínteses do sistema modificado $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) pelo método dos percussores poliméricos foram realizadas em três etapas subsequentes: síntese do citrato de estanho, síntese do citrato de zircônio e síntese da resina polimérica para $CaZr_xSn_{1-x}O_3$.

A síntese do citrato de estanho foi preparada de acordo com a Figura 7. A relação estequiométrica para a reação foi de 3:1 em relação ao ácido cítrico e o cloreto de estanho dihidratado. Inicialmente solubilizou a massa do ácido cítrico, contida em um béquer e calculada estequiometricamente, em meio aquoso sob agitação e aquecimento constante de 60 a 70 ºC. Em sequência foi adicionado a esta solução o cloreto de estanho dihidratado, lentamente até a sua completa dissolução, obtivesse uma solução de citrato de estanho. Adicionou – se a solução de citrato de estanho, o hidróxido de amônio lentamente, com o auxilio de uma

bureta. Simultaneamente a solução foi resfriada e mantida a uma temperatura de aproximadamente 0 ºC, para facilitar o processo de precipitação do citrato de estanho. Monitorou-se o valor do pH para valores menor ou igual a 3, a fim de que não haja a formação do $Sn(OH)_4$ ou estanho metálico. Após a formação do precipitado branco (citrato de Sn), há em solução a presença de íons cloreto (Cl^-), oriundos do precursor (cloreto de estanho), havendo a necessidade de sua eliminação. Para a retirada dos cloretos foram feitas "lavagens" sucessivas do precipitado, com água destilada, sempre retirando o sobrenadante. A confirmação da ausência desses íons foi realizada através do teste qualitativo utilizando uma solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) no sobrenadante. Filtrou-se a solução, e o filtrado (citrato de estanho) foi colocado em uma estufa por 24 horas a 70 ºC para a secagem. Posteriormente ele foi pulverizado e armazenado em geladeira para padronização por análise quantitativa, através da gravimetria.

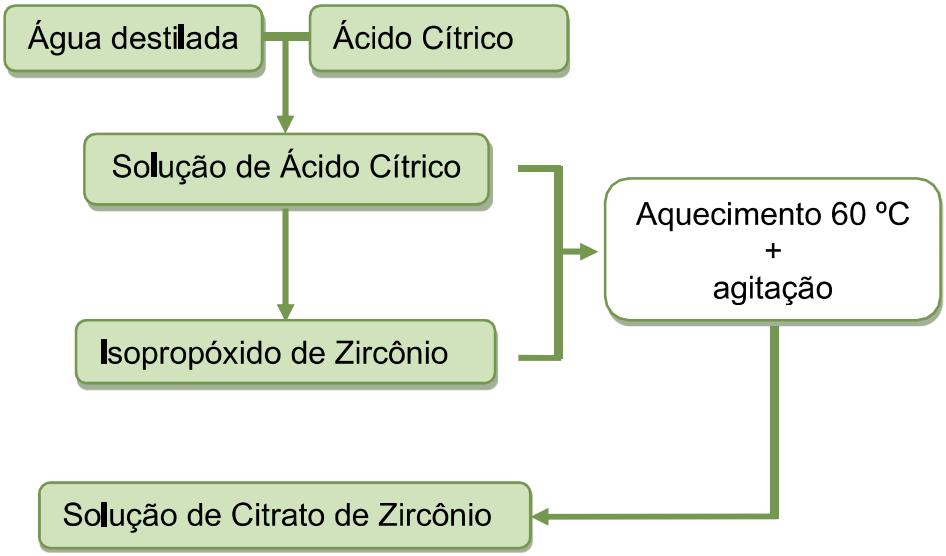
Figura 7- Fluxograma do Citrato de Estanho



Fonte: Própria do autor

O citrato de zircônio é preparado, conforme apresentado na Figura 8. A relação estabelecida estequiometricamente para a preparação do citrato de zircônio foi de 3:1 (ácido cítrico:isopropóxido de zircônio), em conformidade com o citrato de estanho, esta relação é derivada do método de Pechini (PECHINI, 1967). Assim, a massa do ácido cítrico que foi estabelecida, a partir da relação estequiométrica, e dissolvida em um béquer contendo água destilada, sob uma agitação e temperatura constante de 60 ºC. Em sequência, o volume do isopropóxido de zircônio foi adicionado, obtendo uma solução com a coloração branca. O volume inicial da solução foi mantido, adicionando água destilada na temperatura da solução sempre que necessário, assim como a agitação e temperatura de 60 ºC constantes. Até que a solução se apresentasse límpida, obtendo – se o citrato de zircônio em solução. A solução foi filtrada e armazenada em um recipiente, visto que a influência da luz pode alterar as propriedades da solução. Em seguida a solução foi padronizada por análise gravimétrica.

Figura 8 - Fluxograma do Citrato de Zircônio



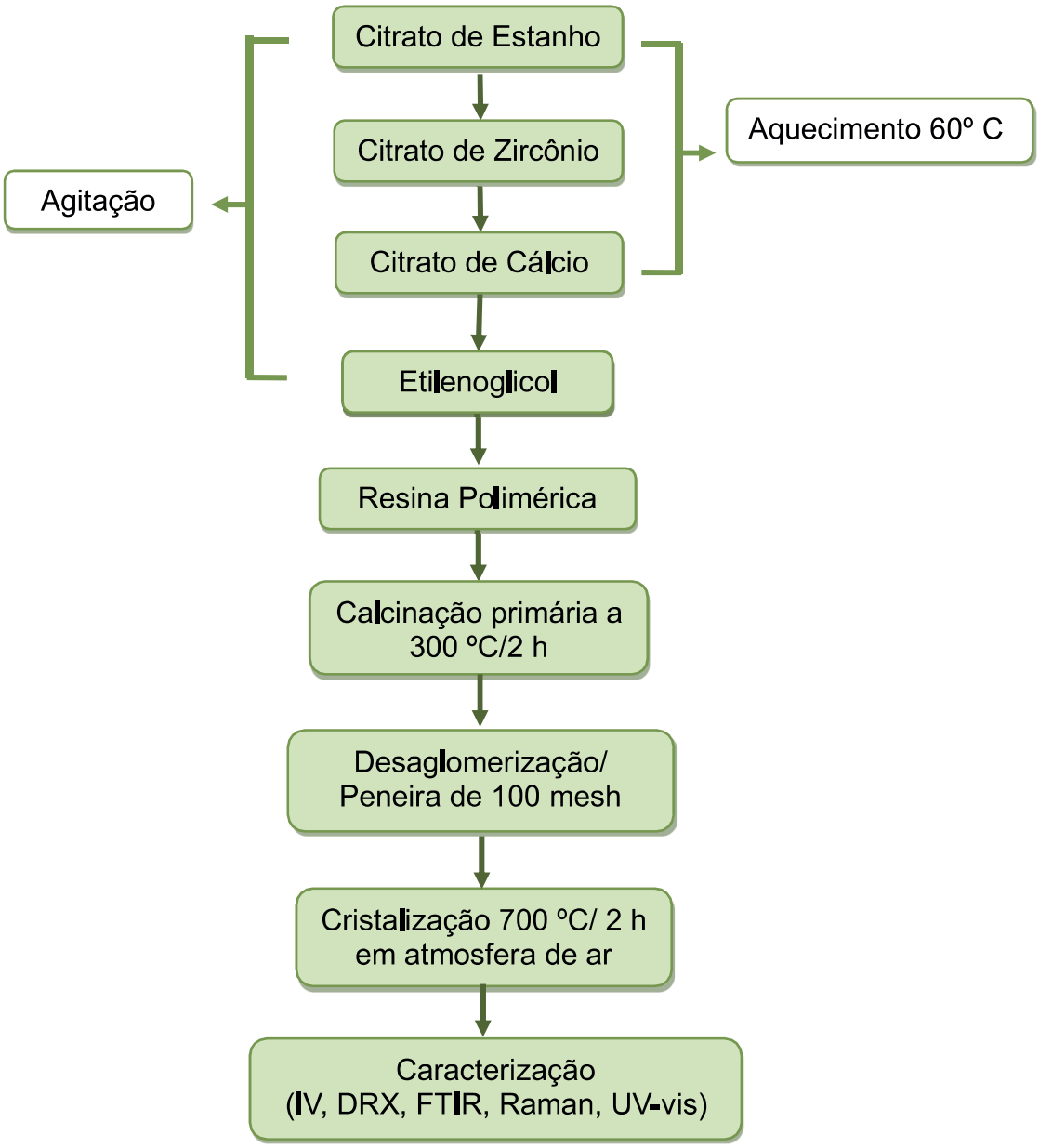
Fonte: Própria do autor

A preparação da síntese da resina polimérica foi realizada conforme o fluxograma da Figura 9. Inicialmente preparou – se a solução de citrato de cálcio, diluindo o ácido cítrico em água, seguido da adição de acetato de cálcio em meio aquoso, na proporção estequiométrica de 3:1 (ácido cítrico:cálcio), sendo reservado para posterior utilização. Uma solução de citrato de estanho foi preparada através da adição de ácido nítrico (HNO_3) ao citrato de estanho de acordo com a estequiometria

da composição. A solução de citrato de zircônio foi adicionada na solução de citrato de estanho sob agitação e a temperatura constante, de acordo com a estequiometria da composição. Em seguida, acrescentou-se a solução de citrato de cálcio lentamente. Por fim, o etilenoglicol foi adicionado em uma proporção de 40:60 (etilenoglicol:ácido cítrico total) sob agitação e com uma elevação de temperatura, havendo uma redução de volume para que ocorresse a reação de poliesterificação obtendo, a resina polimérica.

A resina polimérica foi submetida a um tratamento térmico primário a 300 ºC por 2 horas em uma mufla, em seguida ocorreu uma pulverização do material que é passado em uma peneira de 100 mesh. O pó amorfo foi submetido a uma cristalização a 700 ºC por 2 horas, em seguida foram passados na peneira de 250 mesh para caracterização por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia de Raman, Espectroscopia de Absorção na Região do UV – Visível (UV-vis). Em seguida os pós foram utilizados nos testes fotocatalíticos.

Figura 9 - Fluxograma da síntese do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) pelo método dos precursores poliméricos.



Fonte: Própria do autor

4.2 CARACTERIZAÇÕES DA ESTRUTURA

Todas as análises foram realizadas no NÚCLEO de Pesquisa e Extensão - LACOM, do Departamento de Química do CCEN na UFPB, através de uma parceria consolidada com este grupo de pesquisa.

4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do Infravermelho para as amostras foram obtidos utilizando um Espectrômetro, da marca SHIMADZU modelo IRPRESTIGE-21. Pelo método de pastilha de KBr. Os espectros foram registrados na região de 4000-400 cm^{-1}.

4.2.2 Difração de Raios X

As amostras foram analisadas pelo Difratrômetro de Raios X, da marca SHIMADZU, DRX-6000, com potência de 2 kVA, tensão 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 2θ = 10-90 °.

4.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro Raman com acessório para foto luminescência, usando 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 para as amostras, foram obtidos utilizando 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.

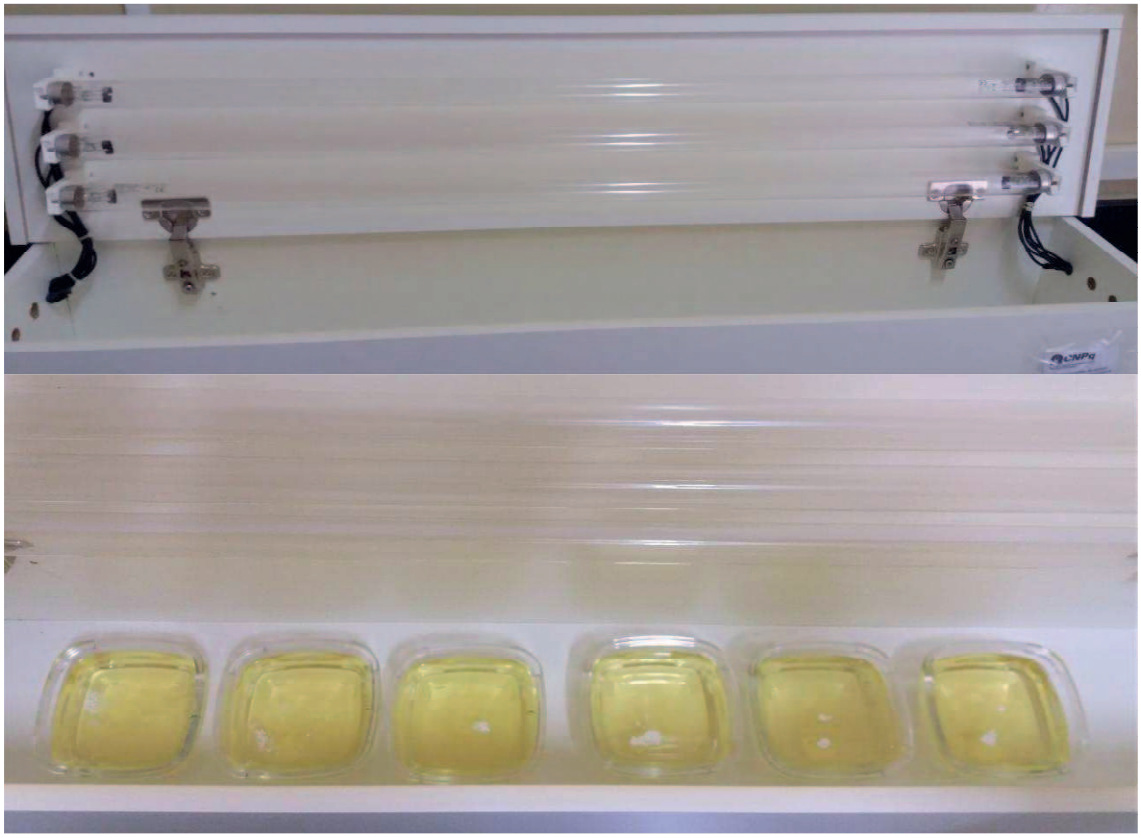
4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Para os testes fotocatalíticos os parâmetros adotados foram oriundos de um planejamento experimental fatorial, realizados em estudos anteriores pelo nosso grupo de pesquisa, através da dissertação da mestra Yohanna Ribeiro Klafke sob a

orientação da Professora Dra. Simone Simões e co-orientação da Professora Dra. Mary Cristina Ferreira Alves. Este planejamento tem por finalidade avaliar alguns parâmetros, como: a influência do cátion Zr^{4+} na estrutura da perovskita $SrZr_xSn_{1-x}O_3$, o tempo reacional no processo de degradação, a massa do semicondutor, assim como, a influência da lâmpada UV-C (254 nm) para o processo de degradação do corante Remazol Amarelo Ouro (KLAFKE, 2016).

Para o nosso estudo, os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o corante Remazol Amarelo Ouro com os seguintes parâmetros fixos: solução de 5 $mg.L^{-1}$ do corante; uma alíquota de 200 mL da solução do Remazol amarelo Ouro; 0,1000 g do semicondutor em um tempo reacional de 6 horas, com o auxílio do monitoramento do espectrofotômetro Uv-vis. Os testes foram realizados em triplicata, para uma menor margem de erros nos resultados obtidos. Sendo realizados utilizando um fotoreator (Figura 10) munido de três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W de potência cada, fixadas na parte superior do fotoreator, os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

Figura 10 - Imagem do Fotoreator



Fonte: Própria do autor

A fotólise foi realizada para o corante, nas mesmas condições dos testes fotocatalíticos, uma solução de 5 ppm, com uma alíquota de 200 mL em 6 horas de monitoramento com três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W de potência cada, para avaliar a eficiência do semicondutor no processo de fotocatálise.

Os ensaios para verificar a banda de absorção na região UV-Vis do corante Remazol Amarelo Ouro foram realizados, indicando a região de 411 nm como a de absorção máxima para a descoloração, de 298 nm e 232 nm para as regiões de degradação dos grupos aromáticos. A partir dos valores obtidos nas regiões, calcula-se a porcentagem de descoloração e degradação, através da equação 1:

$$\% D = \frac{(A_i - A_f)}{A_i} \times 100 \qquad (1)$$

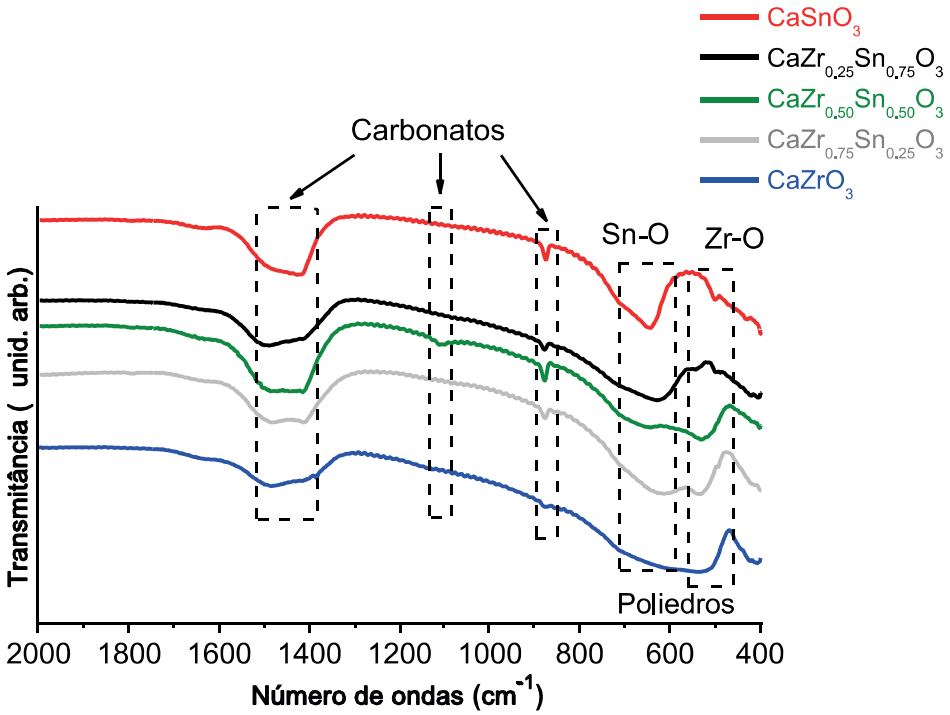
Onde: A_i é a absorbância inicial e A_f é a absorbância final, oriundos do espectro de UV-vis dos testes fotocatalíticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de absorção do infravermelho para as amostras do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) calcinadas a 700 ºC por 2 horas representado no Gráfico 1, foram realizados para avaliar os tipos de ligações vibracionais existentes e a ordenação estrutural da perovskita a curto alcance.

Gráfico 1 - Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinados a 700 °C por 2 horas



Fonte: Própria do autor

Segundo Moreira e colaboradores (2015), os estanatos apresentam modos vibracionais na espectroscopia de absorção na região do infravermelho entre 300-400 e 600-700 cm^{-1}. No número de onda em 673 cm^{-1} ocorre o modo vibracional atribuído ao alongamento da ligação Sn-O. No presente sistema estudado observa-se este tipo de ligação em torno de 654 cm^{-1}, assim como a diminuição da sua intensidade no espectro, à medida que a concentração do cátion Zr^{4+} aumenta.

A região dos poliedros está localizada entre 650 a 420 cm^{-1} (NAKAMOTO,

1986), para o sistema estudado é observada entre 640 a 419 cm^{-1}. Apresentando uma região com maior definição conforme os valores de x aumentam para $CaZr_xSn_{1-x}O_3$. Segundo Cabello e outros (2014) a região entre 530 a 470 cm^{-1} está relacionada ao alongamento das ligações O-Zr-O. No presente trabalho esse tipo de ligação está em conformidade com a literatura em 470 cm^{-1}, tendo uma melhor definição do tipo de vibração com o aumento da concentração do cátion substituinte. Na região de 530 cm^{-1} observa-se esse tipo de vibração para as amostras contendo zircônio, com exceção para o $CaZrO_3$.

Os carbonatos são identificados no espectro de absorção na região do infravermelho em 1450, 1088 e 850 cm^{-1}. Para o sistema em estudo é identificado entre 1500 a 1400 cm^{-1}, 1109 cm^{-1} para a composição $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$, e em 876 cm^{-1} para todas as composições. Observa-se uma diminuição da definição das regiões dos carbonatos, para maiores concentrações do íon zircônio nas amostras, principalmente na banda de absorção na região 878 cm^{-1} esse comportamento pode ser justificado, pela disputa de rearranjo dos cátions nos sítios octaedros, uma vez que, o $CaZrO_3$ possui sinais de carbonatos menos acentuados.

Em relação à região poliedral (640 a 419 cm^{-1}), as bandas tornam-se mais intensas com o aumento do cátion substituinte do sítio B da perovskita, ocasionando uma maior ordenação a curto alcance da estrutura, tornando a composição $CaZrO_3$ mais ordenada a curto alcance em comparação as outras composições do sistema em estudo.

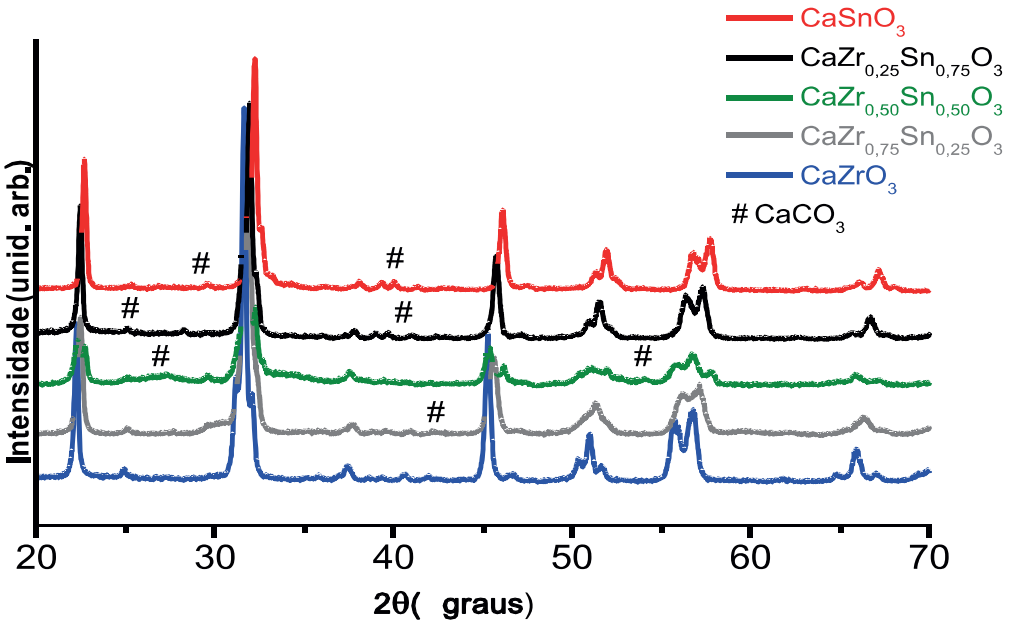
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os padrões de DRX do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) calcinado a 700 °C por 2 h são apresentados no Gráfico 2, apresentando picos definidos. Suas fases cristalinas confirmadas através da indexação dos picos utilizando as fichas JCPDS 00-035-0790 ($CaZrO_3$) e 77-1797 ($CaSnO_3$) para amostras puras e substituídas, correspondente à estrutura do tipo ortorrômbica.

Os carbonatos são identificadas de acordo com as fichas JCPDS 74-1867 ($CaCO_3$) e 41-1475 ($CaCO_3$), para os valores de 25,0º; 26,2º; 29,5º; 39,8º; 39,9º; 42,0 º e 53,4º. Alves e colaboradores (2009) relata que os carbonatos estão presentes para amostras de estanato de cálcio calcinadas entre 250 e 500 ºC em 26,7º; 32,8º e 51.4º (JCPDS 07-1797). A quantidade de carbonato de cálcio diminui,

com o aumento da concentração do cátion de zircônio. Esse fato ocorre, uma vez que os estanatos tende a formar carbonatos (ALVES et al., 2009).

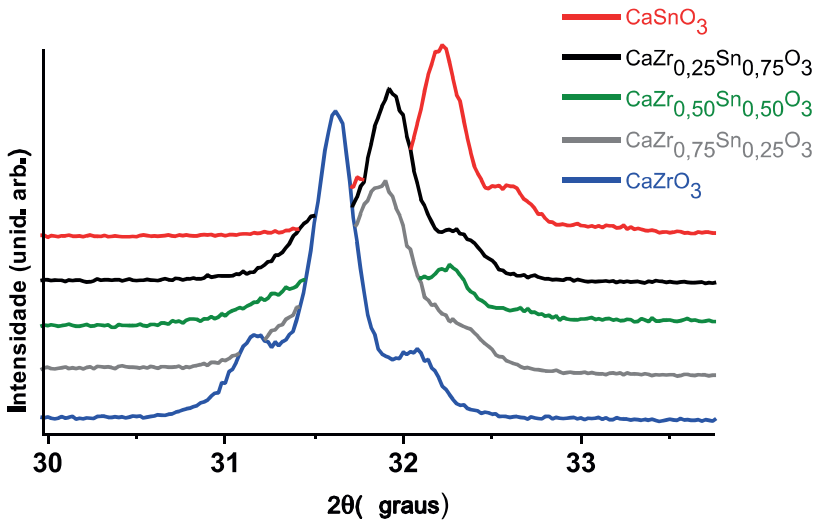
Gráfico 2 - Difratogramas de Raios - X do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinado a 700 °C por 2 horas



Fonte: Própria do autor

Observa-se uma mudança no perfil dos picos, como em destaque no Gráfico 2, em função do aumento da concentração de Zr^{4+} no sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$, havendo um deslocamento para menores valores de teta. A conduta desses difratogramas pode ser relacionada ao rearranjo do cátion substituinte no sítio octaedro do sistema cristalino, gerando maior desordem a longo alcance na estrutura do dodecaedro. Esse comportamento está de acordo com o apresentado pelos espectros de absorção no infravermelho, uma vez que já demonstravam a presença de carbonatos e o comportamento estrutural em relação a influência do cátion zircônio.

Gráfico 3 - Difratogramas de Raios - X entre 30 º e 34 º do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinado a 700 °C por 2 horas



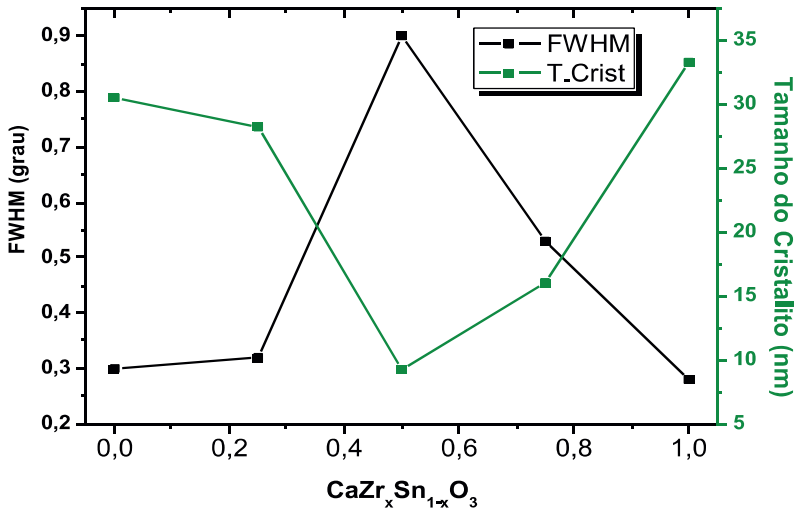
Fonte: Própria do autor

O pico principal dos Difratogramas de Raios-X localizado entre 31,5º e 32º (Gráfico 3), dependendo da composição, proporciona os cálculos de largura meia altura (FWHM) para uma melhor previsão da ordem e desordem da estrutura cristalina do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$, assim como, o tamanho do cristalito (Dc) pela Equação de Scherrer, a seguir:

$$Dc = \frac{0,9\,\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (2)$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, θ é o ângulo de Bragg e β a largura a meia altura do pico mais intenso. Os resultados de FWHM e tamanho de cristalito são apresentados no Gráfico 4.

Gráfico 4 - FWHM e Tamanho do cristalito para o sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinado a 700 °C por 2 horas



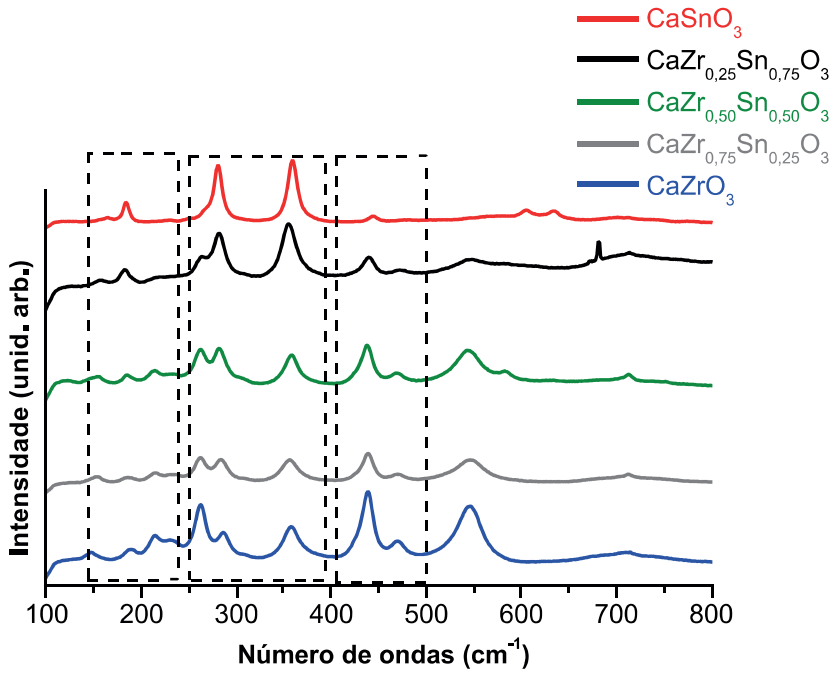
Fonte: Própria do autor

A partir do Gráfico 4, identifica-se que os valores de FWHM aumentam em função da substituição do Sn^{4+} por Zr^{4+} no sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$, tendo maior valor a amostra 0,50. Os menores valores de FWHM são observados para as amostras puras ($CaSnO_3$ e $CaZrO_3$). Por outro lado, podemos observar que o tamanho de cristalito tende a diminuir em função da substiuição dos cátions formadores de rede B (Zr^{4+} e Sn^{4+}) no sistema para as amostras 0,25; 0,50 e 0,75 enquanto que as amostras puras apresentaram valores maiores. Este comportamento indica que as amostras substituídas possuem maior área de superfície de adsorção em comparação as amostras puras. Sendo ocasionada devido à desordem estrutural provocada pela competição simultânea dos cátions B nos sítios octaedros da perovskita. Corroborando com os resultados de FWHM, os quais demonstram perda da qualidade cristalina em função da substituição. Importante ressaltar que, para melhor avaliação da área superficial dos materiais, faz-se necessário a análise por espectroscopia BET.

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman das amostras do sistema $CaZr_XSn_{1-X}O_3$ são apresentados no Gráfico 5. Segundo Tarrida (2009) as perovskitas $CaZrO_3$ e $CaSnO_3$ apresentam menos que 24 modos vibracionais ativos.

Gráfico 5 - Espectros Raman do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinados a 700 ºC por 2 horas



Fonte: Própria do autor

Podemos observar algumas mudanças no comportamento dos perfis dos espectros Raman das amostras puras e substituídas apresentados no Gráfico 5, principalmente, em relação às regiões atribuídas aos modos de ligação (214 a 286 cm^{-1}), modos torcionais (355 a 439 cm^{-1}) e modos de estiramento (468 a 582 cm^{-1}) em função da substituição do cátion no sítio B no sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$. Visando melhor avaliar os resultados obtidos, os colocamos em forma de Tabela (Tabela 4) e comparamos com os dados apresentados na literatura em relação às amostras puras.

Tabela 4 - Frequências (cm^{-1}) das bandas de absorção do Raman e designações para as amostras $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ tratadas a 700 ºC por 2 horas

MODOS	PRESENTE TRABALHO					$CaZrO_3$ (Tarrida)	$CaSnO_3$ (Tarrida)
	$CaSnO_3$	Zr 25%	Zr 50%	Zr 75%	$CaZrO_3$		
Rede ($Ca-SnO_3$)	-	156	-	-	145	145	145
	163	-	154	153	-	151	165
	182	183	-	-	-	172	183
	-		184	186	190	185	-
Ligação (O-Sn-O)	230	-	214	-	-	193	230
	250	-	231	214	214	213	247
	-	262	-	-	230	229	265
	280	282	-	233	-	235	278
	-	-	262	262	262	263	-
	-	-	282	283	286	287	-
Torcional ($Sn-O_3$)	359	355	-	-	-	310	354
	444	-	358	356	357	358	442
	-	-	-	438	-	423	-
	-	439	437	-	438	439	-
Estiramento (Sn-O)	-	477	468	470	469	470	-
	-	546	543	546	545	548	-
	-	-	582	-	-	-	-

Fonte: Própria do autor

O número de bandas vibracionais observados na perovskita $CaZrO_3$ (10 modos vibracionais), na gama de frequências 100 – 800 cm^{-1}, é significativamente maior em relação à perovskita $CaSnO_3$ (7 modos vibracionais). Esta diferença tem sugerido uma desordem na subrede B, sendo responsável pelo aparecimento de espectros de primeira ordem Raman característicos de dispersão das perovskitas (TARRIDA et al., 2009).

Os espectros vibracionais Raman estão em conformidade com a literatura para as composições do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$, apresentando especificidade e semelhança quanto ao seu comportamento de acordo com os valores de x. Tendo as amostras substituídas características semelhantes ao $CaSnO_3$ ou $CaZrO_3$, dependendo da quantidade majoritária do cátion substituinte. Com exceção ao $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$ que apresenta uma mistura das composições de estanato de cálcio e zirconato de cálcio. Ocasionando a esta composição uma maior quantidade de modos vibracionais, devido a maior disputa do sítio B, em quantidades estequiométricas dos cátions Zr^{4+} e Sn^{4+} semelhantes.

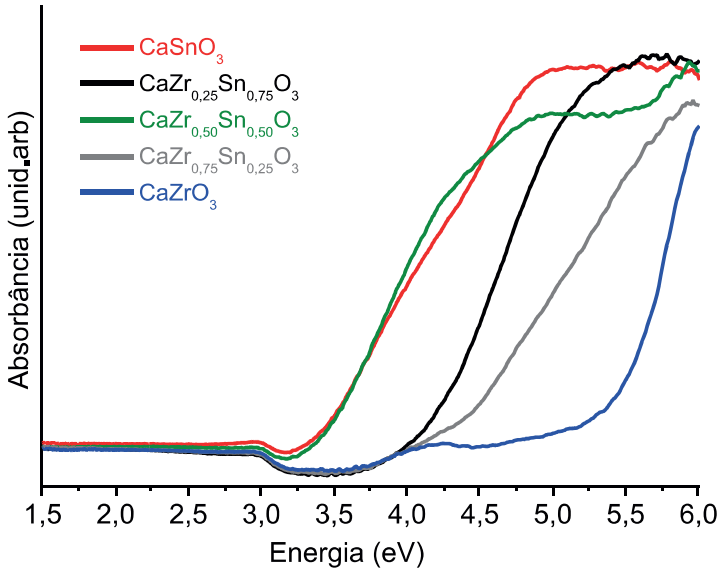
Os espectros Raman mostraram um aumento do número de modos

vibracionais com a crescente quantidade de Zr^{4+}, indicando uma maior desordem a curto alcance na estrutura, proporcionando uma estrutura ortorrômbica mais distorcida, como observado na literatura (TARRIDA et al., 2009).

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

As curvas de absorbância no UV-visível das amostras do sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ (x= 0,0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0) são apresentadas no Gráfico 6.

Gráfico 6 - Curvas de absorção sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ calcinado a 700 °C por 2 horas



Fonte: Própria do autor

As curvas de absorção do espectro de Uv-vis para os sistemas em estudo apresentam comportamento de estruturas cristalinas. Sendo influenciadas quanto ao seu comportamento, em relação às concentrações do cátion Zr^{4+}. Este fato, está relacionado às distorções ocorrentes em distintos graus no sítio octaedro das composições em função do substituinte do cátion B. Podendo afetar as estruturas de bandas destes materiais, conforme podemos observar nos valores dos band gaps do sistema na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de energia do gap em função da concentração para as amostras

Concentração de Zr^{4+} no Sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$	Energia do gap exp. / eV
0	3.2
0,25	4.1
0,50	3.4
0,75	4.3
1	5.3

Fonte: Própria do autor

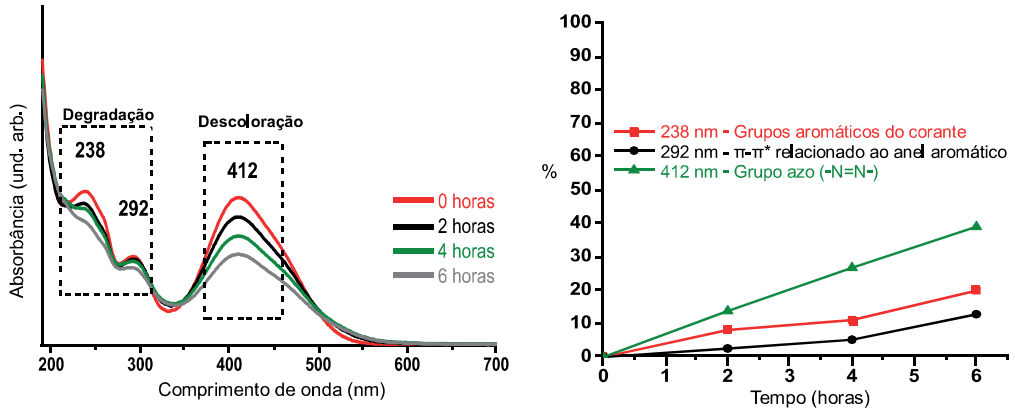
Os valores da Tabela 5, estão em conformidade a avaliação feita para o sistema em estudo. Uma vez que o aumento do cátion de zirconio no sistema promove diferentes graus de simetria-assimetria, como evidenciado nos espectros Raman (Gráfico 5). De acordo com a literatura, diferentes graus de ordem-desordem (simetria/assimetria) podem favorecer positivamente a migração de elétrons na estrutura de banda dos materiais. Potencializando as propriedades desejadas, como é o caso das propriedades fotocatalíticas. Neste sentido, foram realizados testes fotocatalíticos com os materiais estudados, visando à degradação do corante Remazol amarelo ouro.

5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS PARA O SISTEMA $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ PARA O RNL

As simulações para a aplicação do sistema nos testes fotocatalíticos são representados pelos espectros de absorção de UV-vis para o corante Remazol Amarelo Ouro, tendo sua absorção máxima para a coloração em 412 nm, e o monitoramento em 238 nm e 292 nm dos grupos aromáticos e das ligações π-π* que são responsáveis pela degradação do corante.

Objetivando avaliar a influência das três lâmpadas UV-C na descoloração e degradação do RNL, é realizada uma fotólise na qual está representada no espectro de absorção, Gráfico 7 (a) e (b).

Gráfico 7 - Curvas de absorção da fotólise contendo corante RNL em função do tempo; (b) Influência em porcentagem da fotólise do RNL



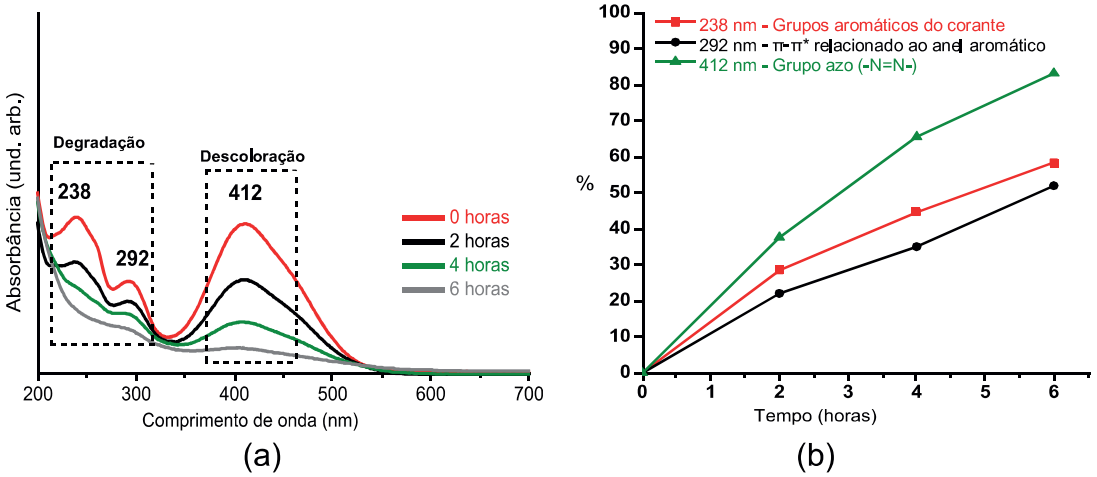
(a) (b)

Fonte: Própria do autor

A ação das lâmpadas de UV-C no RNL aumenta conforme o tempo de exposição. Contudo só elas, não são eficientes para ocasionar a descoloração e a degradação do RNL. Em razão da sua eficiência para as regiões de 412, 292 e 238 nm serem inferiores a 40%, 10% e 20%, respectivamente, para o tempo máximo de exposição (6 horas). Com isso podemos avaliar a eficiência dos semicondutores no sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$, visando não só a descoloração do azo corante, mais também a degradação do mesmo.

Nos Gráficos 8 (a), 8 (b), 9 (a), 9 (b), 10 (a), 10 (b), 11 (a), 11 (b), 12 (a) e 12 (b), iremos avaliar a influência da eficiência dos semicondutores em função do tempo e da substituição do cátion no sítio B da perovskita. O Gráfico 8 (a) apresenta o espectro de absorção do UV-vis para o semicondutor $CaSnO_3$ para o RNL, na qual as regiões responsáveis pela coloração do corantes (412 nm) apresenta um decaimento à medida que o processo de fotocatálise heterogênea ocorre, assim como, para 238 e 292 nm que são responsáveis pela degradação do RNL por parte dos grupos aromáticos. O Gráfico 8 (b) representa a eficiência do semicondutor estanato de cálcio, tendo como maiores valores para a descoloração (412 nm) de 83,2%; para 292 nm de 52% e para 238 nm 59%, nas seis horas de teste.

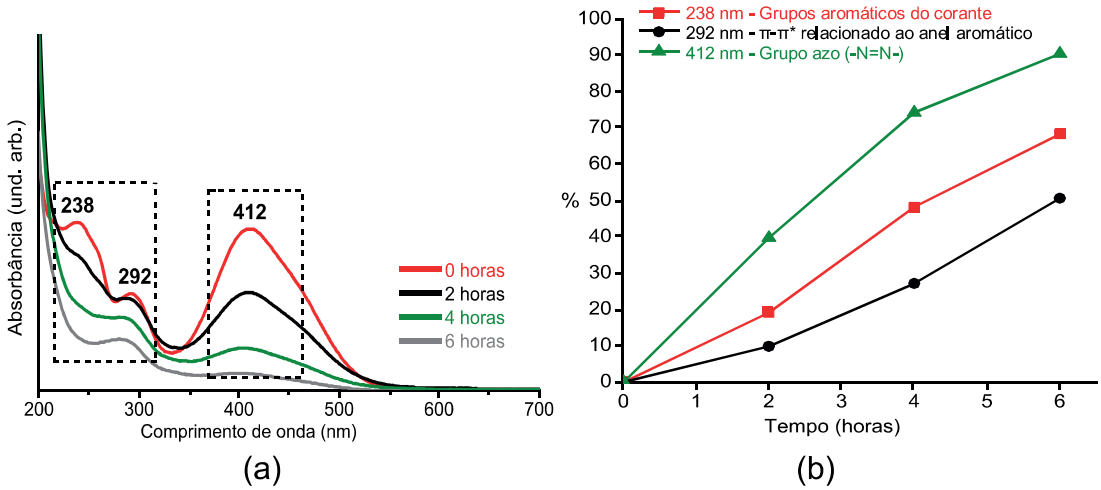
Gráfico 8 - (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaSnO_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaSnO_3$



Fonte: Própria do autor

O Gráfico 9 (a) apresenta o espectro de absorção no UV-vis para o semicondutor $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$ para o RNL, nas regiões de 412, 292 e 238 nm, avaliando um decaimento das curvas de absorção com o passar do tempo. O Gráfico 9 (b) representa a eficiência do semicondutor $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$, tendo como melhor rendimento em 412 nm de 90,44%; para 292 nm de 50,2% e para 238 nm 68,2%, em seis horas de teste.

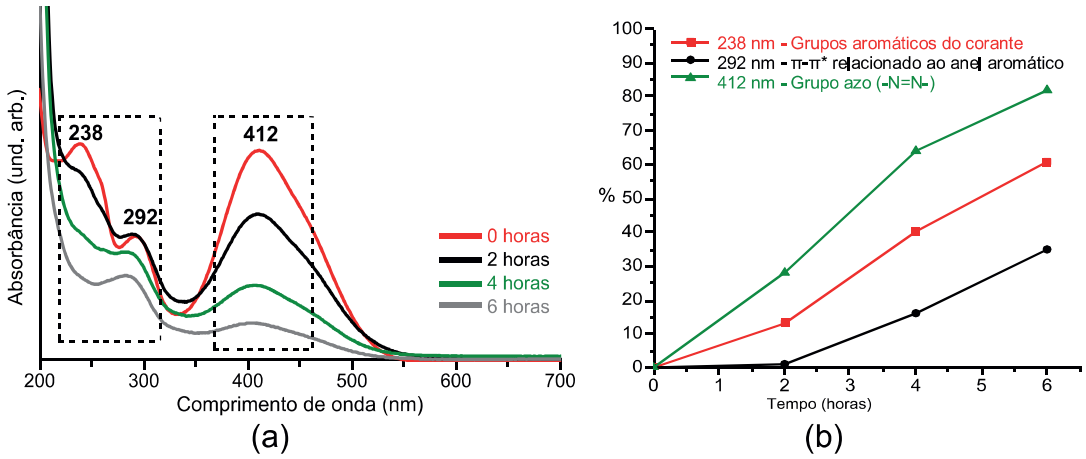
Gráfico 9 - (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$



Fonte: Própria do autor

Nos Gráficos 10 (a) e 10 (b) podemos avaliar a influência do semicondutor $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$ para o RNL, quantificando o decaimento dos picos em monitoramento como melhor eficiência em termos de porcentagem para 412 nm de 82,02%; para 292 nm de 35% e para 238 nm 62%, para as seis horas do teste de fotocatálise heterogênea.

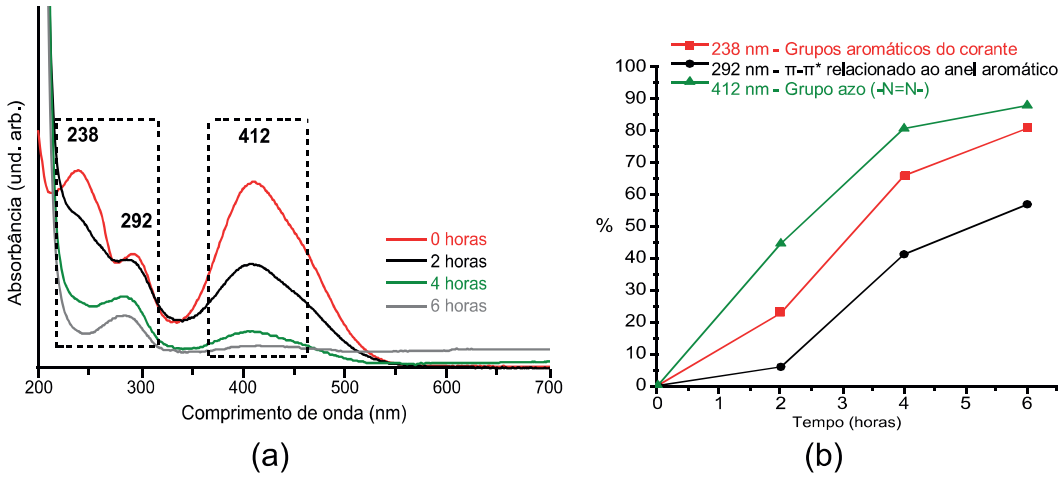
Gráfico 10 - (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$



Fonte: Própria do autor

Nos Gráficos 11 (a) e 11 (b) podemos avaliar a influência do semicondutor $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$ para o RNL, a partir do decaimento dos picos em monitoramento, apresentando como melhor eficiência em 412 nm de 88%; para 292 nm de 56,86% e para 238 nm de 80,68%, para as seis horas do teste de fotocatálise heterogênea.

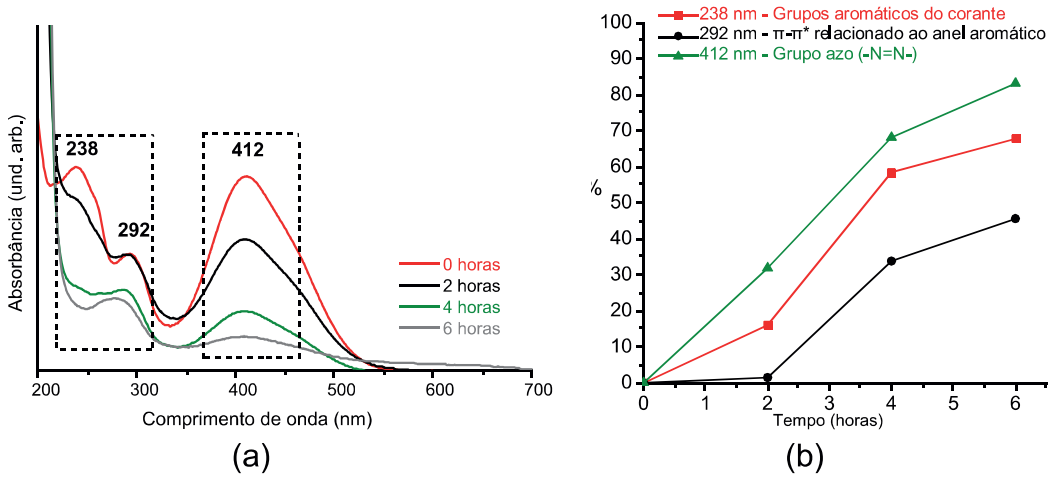
Gráfico 11- (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$



Fonte: Própria do autor

Os Gráficos 12 (a) e 12 (b) demonstram a eficiência do $CaZrO_3$ no processo de fotocatálise heterogênea, em relação aos decaimentos dos picos em monitoramento (Gráfico 12 (a)) e em relação à competência do semicondutor em termos de porcentagem (Gráfico 12 (b)), apresentando como melhores resultados em 412 nm de 83,2%; para 292 nm de 45,59% e para 238 nm de 67,8%, para as seis horas do teste de fotocatálise heterogênea.

Gráfico 12 - (a) Curvas de absorção da fotodegradação do RNL em função do tempo sob presença do $CaZrO_3$; (b) Porcentagem da fotodegradação do RNL sob presença do $CaZrO_3$



Fonte: Própria do autor

Pode - se verificar que apesar do $CaZrO_3$ apresentar maior energia de gap (ver Tabela 5) em relação às demais amostras, a energia de excitação fornecida pela lâmpada foi capaz de promover a fotocatálise heterogênea do RNL com esse semicondutor. Apresentando valores promissores para a sua utilização neste processo.

Em adição, avaliando a eficiência dos semicondutores para o Remazol Amarelo Ouro em três regiões distintas. A descoloração (412 nm), degradação de π-π* relacionado ao anel aromático (292 nm) e dos grupos aromáticos (238 nm). Tendo como base as assimetrias ocasionadas pela desordem da estrutura cristalina do material, o $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$ apresentou resultado mais satisfatório em relação à descoloração do RNL. Contudo a partir da Tabela 6, verificamos que $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$ apresenta a maior porcentagem de degradação por parte dos grupos aromáticos e dos anéis relacionados às ligações π, indicando uma maior degradação do corante.

Tabela 6 - Eficiência dos semicondutores em 6 h em relação aos comprimentos de onda monitorados

Comprimento de onda (nm)	Composições				
	$CaSnO_3$	Zr 25%	Zr 50%	Zr 75%	$CaZrO_3$
412	83,2%	90,44%	82,02%	88%	83,2%
292	52%	50,2%	35%	56,86%	45,59%
238	59%	68,2%	62%	80,68%	67,85

Fonte: Própria do autor

Assim, quando comparamos os resultados entre $CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$ e $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$, tendo em vista a eficiência do semicondutor nas três regiões já descritas anteriormente, o $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$ é o semicondutor de melhor caráter para a descoloração e degradação do RNL, por apresentar como resultados de 88% de descoloração e degradação de 56,86% e 80,68%. Uma vez que a quebra das ligações do corante são rompidas do anel aromático ligado a -N=N- e do grupo aromático do RNL.

É importante resaltar que o sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$, apresenta a capacidade de degradar e descolorir corantes do tipo azo, e que as substituições no sítio B da perovskita de Sn^{4+} por Zr^{4+}, proporcionam aos semicondutores uma melhor

eficiência para o processo de fotocatálise heterogênea para o Remazol amarelo Ouro. Tendo em vista que os semicondutores modificados apresentam uma maior área de superfície de adsorção, quando comparados a $CaZrO_3$ e $CaSnO_3$, conforme o Gráfico 4.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sistema $CaZr_xSn_{1-x}O_3$ foi sintetizado com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. De acordo com as análises de IR, Raman e UV-vis foi possivel observar que o material apresenta maior grau de desordem a curto alcance (região dos octaedros, cátion B) em função do aumento das concentrações do cation Zr^{4+}. Em relação a região de assimetria a longo alcance (região dodecaedra, cátion A), observamos através dos difratogramas de Raios-X, que o aumento do grau de substituição do cátion B, também gera desordem a longo alcance, como também evidenciado pelos valores da FWHM dos materiais e tamanho do cristalito. Este comportamento apresentado pelas estruturas modificadas ($CaZr_{0,25}Sn_{0,75}O_3$, $CaZr_{0,50}Sn_{0,50}O_3$ $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$) pode está relaciondo com a disputa simultânea dos cátions Sn^{4+} e Zr^{4+} pelo sítio octaedro da estrutura cristalina, sendo mais acentuado para a amostra com $CaZr_{0,5}Sn_{0,50}O_3$. Para os espectros de absorção de Uv-vis, podemos obter os valores de band gap dos materiais, sendo de 3,2 a 5,3 eV, tendo o maior valor para o $CaZrO_3$ por ser o material com maior cristalinidade.

Os testes fotocataliticos do Remazol Amarelo Ouro, demonstraram resultados promissores para os semicondutores, nos quais tiveram influência em seus resultados com a substituição do cation Zr^{4+}, no sítio B da perovskita. A substituição do cation no sítio B, ocasionana nos octaedros e dodecaedros maiores distorções na estrutura cristalina. Proporcionando aos semicondutores melhores resultados no processo de fotocatálise heterogênea.

Os semicondutores apresentaram resultados promissores, contudo o $CaZr_{0,75}Sn_{0,25}O_3$ apresentou melhores resultados para a descoloração e degradação do corante supracitado, com 88% de descoloração (412 nm) e 56,86%e 80,68% de degradação (292 e 238 nm, respectivamente).

Assim, estes materiais se apresentam como alternativas promissoras para o tratamento dos efluentes provenientes das indústrias têxteis. Tendo em vista a escassez da água, especialmente em nossa região, surgindo a necessidade de recuperação do grande volume de água utilizado durante os processos de lavagens e tingimento, além da diminuição da poluição dos corpos hídricos. Por fim, novos estudos estão sendo realizados em nosso grupo de pesquisa, visando o aperfeiçoamento do potencial fotocatalítico destes materiais.

REFERÊNCIAS

AGUILAR, Z. G. et al. Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 44-52, 2017.

ALVES, M. C. F. et al. 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.

ALVES, M. C. F. et al. Influence of the network modifier on the characteristics of $MSnO_3$ (M = Sr and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 199, p. 34-41, 2013.

ARAÚJO, K. S. DE. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente Água**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.

ANDRÉ, R. S.; ZANETTI, S. M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Synthesis by a chemical method and characterization of $CaZrO_3$ powders: Potential application as humidity sensors". **Ceramics International**, v. 40, n.10, p. 16627-16634, 2014.

BENVENUTTI, E. V.; MORA, C. C.; COSTA, T. M. H. Materiais híbridos à base de silica obtidos pelo método sol-gel. Química Nova, v. 32, nº. 7, p. 1926-1933, 2009.

BRADHA, M. et al. Solid state synthesis and analyses of $Sr_4(Sr_2Ta_2)O_{11}$ complex perovskite with reduced heat treatement steps. Materials Characterization, v. 128, p. 142-147, 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357,** de 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 053, p. 58-63, 2005.

CABELLO, G. et al. Photochemical synthesis of $AZrO_{3-X}$ thin films (A=Ba, Ca and Sr) and their characterization. **Ceramics Inetrnational**, v. 40, p. 7761-7768, 2014.

CAMPOS, B. G. et al. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials.** v. 319, p. 34-42, 2016.

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

CHAROONSUK, T. et al. Sonochemical synthesis of monodispersed perovskite barium zirconate (BaZrO3) by using an ethanol–water mixed solvent. **Ceramics International**, v. 41, p. S87-S94, 2015.

CHEN, H; XU, X. Ruddlesden-Popper compounds in the double-perovskite family

$Sr_2FeTaO_6(SrO)_n$ (n = 0, 1 and 2) and their photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 35-43, 2017.

CHU, S. Y. Preparation and characterization of activated carbon from aquatic macrophyte debris and its ability to adsorb anthraquinone dyes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 3461-3466, 2014.

FAHIMIRAD, B.; ASGHARI, A.; RAJABI, M. Photo-degradation of basic green 1 and basic red 46 dyes in their binary solution by La_2O_3-Al_2O_3 nanocomposite using first-order derivative spectra and experimental design methodology. Spectrochimica Acta Part A: **Molecular and Biomolecular Spectroscopy.** v. 179, p. 58-65, 2017.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. CLORETO DE N-(2-HIDROXIL) PROPIL-3-TRIMETIL AMÔNIO QUITOSANA COMO ADSORVENTE DE CORANTES REATIVOS EM SOLUÇÃO AQUOSA. **Química Nova.** v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010.

FENG, L. M. et al. Formability of ABO_3 cubic perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 967–974, 2008.

FERREIRA, A. P. Remoção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150 %por fotocatálise homogênea. **Dissertação em Mestrado -** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco, Recife 2009.

FERREIRA, M. B. Aplicação da oxidação eletroquímica no tratamento de efluentes contendo corantes reativos utilizando Ti/Pt E Ti/Pt-SnSb. **Dissertação de Mestrado -** Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

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

GALVÃO, S. B. Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método Pechini. **Dissertação de Mestrado -** Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

GARCIA, L. M. P. ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS FILMES FINOS DE TiO_2/In_2O_3 OBTIDOS POR SPIN COATING. **Tese de Doutorado -** Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

GARGIA, R. Uma Análise dos Processos Recentes de Desconcentração Regional nas Indústrias Têxtil e de Calçados e a Importância dos Sistemas Locais de Produção. **Revista Econômica Nordeste**, v. 41, n. 1, 2010.

HOSEINI, S. N. et al. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by Co-doped TiO_2 (Co/TiO_2) nanoparticles and Co/TiO_2 containing mixed matrix membranes. **Journal of Water Engineering**, v. 17, p. 124-134, 2017.

HU, E. et al. Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents

through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts. **Journal of Cleaner Production.** v. 137, p. 1055-1065, 2016.

INAGAKI, C. S. et al. Utilização do compósito nanoestruturado SiO_2/TiO_2 na fotodegradação de corantes têxteis com luz solar natural. **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1037-1043, 2015.

IRIKURA, K. Estudo do desempenho de eletrodos de dióxido de chumbo depositados sobre diferentes substratos para o tratamento eletroquímico de soluções contendo corantes têxteis. **Tese de Doutorado -** Programa de Pós-Graduação em química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

KESIĆ, Ž. et al. Assessment of CaTiO3, CaMnO3, CaZrO3 and Ca2Fe2O5 perovskites as heterogeneous base catalysts for biodiesel synthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 143, p. 162-168, 2016.

KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. **Biotechnology Advances.** v. 33, p. 1697-1714, 2015.

KHATRI, A. et al. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 50-57, 2015.

KLAFKE, Y. R. AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DO SISTEMA DE FOTOCATALISADORES $SrZr_XSn_{1-X}O_3$ DESTINADOS A DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO UTILIZANDO PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS. **Dissertação em Mestrado -** Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2016.

LEAL, C. S. M. Solubilidade de corantes Azo. **Dissertação de Mestrado.** Universidade da Beira do Interior, Covilhã, 2011.

LIMA, A. R. F. Propriedades Elétricas e Estruturais do Niobato de Potássio e Estrôncio Obtido pelo Método de Pechini. **Tese de Doutorado -** Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

LIU, W. et al. Simultaneous decolorization of sulfonated azo dyes and reduction of hexavalent chromium under high salt condition by a newly isolated salttolerant strain Bacillus circulans BWL1061. **Ecotoxicology and Environmental Safety.** v. 141, p. 9-16, 2017.

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.

MAGALHÃES, R. S. et al. Síntese de $BaTiO_3$ pelo Método Hidrotermal assistido por Micro-Ondas utilizando anatase como precursor de titânio. **Química Nova**, v. 40, nº. 2, p. 166-170, 2017.

MAHATO, D. K. Observation of semiconductor to metallic transition and polaron hopping in double perovskite Pr_2CoTiO_6 ceramics. **Physica B**, v. 512, p. 85-90, 2017.

MAMONOVA, D. V. et al. Modified Pechini method for the synthesis of weakly-agglomerated nanocrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders. **Materials Chemistry and Physics.** v. 189, p. 245-251, 2017.

MAUL, J. et al. Thermal properteis of the orthorhombic $CaSnO_3$ perovskite under pressure from ab intio quasi-harmonic calculations. **Theor Chem Acc**, v.135, 2016.

MOREIRA, E. et al. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic $CaSnO_3$ from DFT and DFPT calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 77, p. 85-91, 2015.

MOURA, K. F. de. TiO_2 obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicada na fotodegradação de um azo-corante. **Dissertação de Mestrado -** Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

MOURÃO, H. A. J. L. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. **New York: Wiley**, 1986.

NASCIMENTO, E. M. A. et al. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol. 22, 2017.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R.J. Recent advance based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using phtocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, 2017.

NEGREIROS, A. S. Processamento de Titanato de Cobre e Cálcio (CCTO) Pelo Método dos Precursores Poliméricos para Aplicação em Dispositivos Fotoluminescentes. **Dissertação de Mestrado -** Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia. Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2014.

NERIS, A. DE M. Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $CoFe_2O_4$@TiO_2 obtidos pelo método Pechini modificado. **Dissertação em Mestrado -** Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014

NETO, S. de A. et al. Tratamento de resíduos de corantes por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. **Química Nova**, v.34, n.8, p. 1468-1471, 2011.

NEVES, H. J. P. Avaliação Experimental e Modelagem do Processo de Remoção de Corante Têxtil Remazol Preto B de Fase Aquosa por Adsorção com Carvão Ativado.

Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

OGUNKUNLE, C. O. et al.Assessment of metallic pollution status of surface water and aquatic macrophytes of earthen dams in Ilorin, north-central of Nigeria as indicators of environmental health. **Journal of King Saud University - Science**, v. 28, p. 324-331, 2016.

OMORI, Y. et al. Fabrication of dispersible calcium phosphate nanocrystals via a modified Pechini method under non-stoichiometric conditions. **Materials Science and Engineering C.** v. 42, p. 562-568, 2014.

PAIVA, A. K. O. et al. Estudo comparativo de perovskita La0,6$Ca_{0,4}$(Co,Mn)O_3 obtidas pelo método dos precursores poliméricos para utilização em catálise de combustão. **Cerâmica**, v. 30, p.144-148, 2014.

PAZ, A. et al. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168-177, 2017.

Perfil Setor. ABIT, 2016. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em 10 mar. 2017, 16:30:30.

RIBEIRO, C. S. SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE BISMUTO E SUAS APLICAÇÕES EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOB RADIAÇÃO VISÍVEL. **Dissertação de Mestrado -** Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RIBEIRO, D. de M.$SrSnO_3$:Cu obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO. **Tese de Doutorado -** Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba,João Pessoas,2011.

ROSA, I. L. V. et al. A theoretical investigation of the structural and eletronic properties of orthorhombic $CaZrO_3$. **Ceramics International**, v. 41, p. 3069-3074, 2015.

SALES, H. B. et al. $Sr_{1-x}Ba_xSnO_3$ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. **Solid State Sciences**, v. 28, p. 67-73, 2014.

SALOMÃO, P. E. A. Síntese e Caracterização de Titanato de Cálcio e Cobre (CCTO) dopado com doador e aceptor de elétrons. **Dissertação de mestrado -** Programa Multicêntrico de Pós-Graduação em Química de Minas Gerais. Universidade Federal de Itajubá, Itabira, 2016.

SHEU, H. H. et al. Effect of rotational speed of an electromagnetic stirrer on neodymium-doped yttrium aluminum garnet nanoparticle size during co-precipitation. **Microeletronic Engineering**, v. 176, p. 33-39, 2017.

SHI, J. GUO, L. ABO_3-based photocatalysts for water splitting. **Progress in Natureal ScienceM Materials International**, v.22, p. 592-615, 2012.
SHIMIDZU, Y. et al. Tricolor luminescence in rare earth doped $CaZrO_3$ perovskite

oxides. **Materials Science and Engineering B**, v. 161, p. 100–103, 2009.

SILVA, A. S. B. Síntese e caracterização de $KNbO_3$ aplicado na fotodegradação de Remazol amarelo ouro em solução aquosa. **Dissertação de Mestrado -** Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

SILVA, E. N. Propriedades vibracionais de perovsquitas complexas ordenadas. **Tese de Doutorado.** Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

SILVA, E. S. DA. UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE SOLAR HETEROGÊNEA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS. **Dissertação de Mestrado -** Programa de Pós Graduação em Energias Renováveis. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SIMONSEN, M. E. Heterogenous Photocatalysis. **Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water.** p. 135–170, 2014.

SONG, L. et al. Performace of a newly isolated salt-tolerant yeast strain Pichia occidentalis G1 for degrading and detoxifying azo dyes. **Bioresource Technology.** v. 233, p. 21-29, 2017.

TAHIR, U.; YASMIN, A.; KHAN, U. H. Phytoremediation: Potential flora for synthetic dyestuff metabolism. **Journal of King Saud University-Science.** v. 28, p. 119-130, 2016.

TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of $(Ca,Sr)ZrO_3$ and $Ca(Sn,Zr)O_3$ perovskite compounds. **Phys Chem Minerals**, v. 36, p. 403-413, 2009.

TAUC, J. WOOD, D.L. **Physical Review B**, v. 5, p. 3144-3151, 1972.

TEIXEIRA, A. R. F. A. Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando $SrSnO_3$ ou TiO_2 como catalisador. **Dissertação de Mestrado -** Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

TSUYUMOTO, I.; KATO, T.; ARAI, T. Preparation of nanocrystalline perovskite $KNbO_3$ by peroxo-precursor decomposition method. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p.1899–1902, 2010.

TU, H.; LIU, X.; YU, Q. Synthesis and characterization of scandia ceria stabilized zirconia powders prepared by polymeric precursor method for integration into anode-supported solid oxide fuel cells. **Jounal of Power Sources**, v. 196, p. 3109-3113, 2011.

TUNG, W. S., DAOUD, W. A. Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 7858-7869, 2011.
WANG, W. et al. Transport behaviors of onionic azo dyes at interface between surfactant-modified flax shives and aqueois solution: Synchrotron infrared and

adsorption studies. **Applied Surface** Science, v. 405, p. 119-128, 2017.

XU, H. et al. Cathode modification with peptide nanotubes (PNTs) incorporating redox mediators for azo dyes decolorization enhancement in microbial fuel cells.**International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 8207-8215, 2017.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption:A review. **Advances in Colloid Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO_2. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559-566, 2014.

ZHU, H. et al. Novel chromium doped perovskites A_2ZnTiO_6 (A = Pr, Gd): Synthesis, crystal structure and photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. **Applied Surface Science**, v.393, p. 348-356, 2017.