



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA - CAMPUS I**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**FERNANDA ABRANTES DE ALMEIDA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE METAIS ALCALINOS TERROSOS EM  
PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL DE  
METILENO**

**CAMPINA GRANDE**

**2018**

FERNANDA ABRANTES DE ALMEIDA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE METAIS ALCALINOS TERROSOS EM  
PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL DE  
METILENO**

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado ao curso Licenciatura em Química. Na Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica.

**Orientadora:** Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves.

CAMPINA GRANDE

2018

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.

A447e Almeida, Fernanda Abrantes de.  
Estudo da influência de metais alcalinos terrosos em Perovskitas de Zirconatos na descoloração do corante azul de metileno [manuscrito] / Fernanda Abrantes de Almeida. - 2018.  
54 p. : il. colorido.  
Digitado.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.  
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Coordenação do Curso de Licenciatura em Química - CCT."  
1. Indústria têxtil. 2. Fotocatálise. 3. Metal alcalino. 4. Corante. I. Título

21. ed. CDD 628.166

FERNANDA ABRANTES DE ALMEIDA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE METAIS ALCALINOS TERROSOS EM  
PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL DE  
METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso ao Programa de Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de licenciatura em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: 05/12/2018

**BANCA EXAMINADORA**

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

Rodrigo José de Oliveira  
Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Érica Silva dos Santos Alves  
Me. Érica Silva dos Santos Alves  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A minha família, DEDICO.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças para continuar toda essa trajetória.

A minha Família e aos meus pais Maria de Fátima Abrantes Pereira e Francinaldo Antônio de Almeida meu irmão Francisco Antônio, que apesar das dificuldades não mediram esforços para a minha formação.

Aos Parentes de meus pai que deram total apoio e abrigo no início do meu curso. Sem eles não teria iniciado o curso e hoje talvez não estivesse aqui hoje.

A professora Mary por sua orientação, pela confiança depositada em mim para fazer parte do grupo de pesquisa como aluna de iniciação científica, agradeço também pelo incentivo, pela paciência, compreensão durante os encontros e por todo conhecimento transmitido ao longo do curso.

A Cynthia Ribeiro por ter me acompanhado e me passado todo o aprendizado que tem total domínio, Iranilma Maciel pela ajuda incondicional e incentivo.

Aos Professores, em especial, Mary, Dantas, Gilberlândio, Vandeci, Juracy, Helionalda, Janaina Oliveira, kalyne Moraes pelos ensinamentos e contribuições ao longo do curso, por meio das disciplinas e debates.

As amigades Aos meus Amigos que me apoiaram desde o início também sendo eles, Diego Eduardo, Juliana Felix, Tatiane Gonçalves, Wednatânia Ferreira, Raissa Izidro, Valdênia Soares e minha prima Karolayne Abrantes.

As amigades alcançadas no LAPECA, Cynthia Ribeiro, Érica, Fernanda, Ana Zélia, Cleber Torres, Guga, Raissa, Pedro, Juliana, Diego, Jéssica e Fabiane.

A banca examinadora que se prontificaram em avaliar, trazendo suas contribuições para melhoria do trabalho.

A Universidade Estadual da Paraíba pela Bolsa PIBIC concedida fornecer.

Aos funcionários, Ademir e Rodolfo, pela presteza e atendimento quando nos foi necessário.

A UFPB, pelas análises realizadas no NÚCLEO de Pesquisa e Extensão - LACOM, do Departamento de Química do CCEN.

Muito Obrigado a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho.

“Tudo posso naquele que me fortalece”.

Filipenses 4:11-13

## RESUMO

As indústrias têxteis vem gerando uma grande quantidade de resíduos com baixos níveis de degradação, como os corantes utilizados nos processos de tingimento, estes apresentam dificuldade de degradação devido as características estruturais destes poluentes. Assim, a busca por metodologias eficientes visando o tratamento destes resíduos tem sido um dos grandes desafios da comunidade científica. Dentre os processos explorados, a fotocatalise heterogênea tem se destacado por apresentar alta eficiência no tratamento dos efluentes têxteis. Desta forma, o trabalho buscou estudar a influência dos metais alcalinos terrosos ( $M = Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$  e  $Ba^{+2}$ ) no sistema  $MZrO_3$  sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, no intuito de avaliar a eficiência dos materiais na descoloração e degradação do corante Azul de Metileno em função da variação dos cátions A na estrutura de zirconato. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), do ultravioleta-visível (UV-vis) e Raman. Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando catalisador, num fotoreator com lâmpadas, a solução do corante foi monitorada pela técnica de UV-vis. Os padrões de DRX apresentaram fase cristalina dos materiais, bem como picos característicos da estrutura perovskita ortorrômbicas com presença de carbonatos como fase secundária. Foi observado também um pequeno deslocamento para maiores valores de  $2\theta$  com a substituição dos cátions A no sistema  $MZrO_3$ , visto que, com o aumento do tamanho do cátion A na estrutura promoveu um estreitamento dos picos, evidenciados pelos valores FWHM, estando relacionada a um menor grau de distorção dos octaedros. Nos espectros de Infravermelho verificou-se a presença de carbonatos em ambas as estruturas ortorrômbicas sendo que o  $CaZrO_3$  apresentou maior quantidade de  $CaCO_3$ . Na região poliédrica, o  $CaZrO_3$  é o sistema mais desordenado. Nos espectros de Raman observou-se um aumento no número de modos vibracionais quando houve a substituição do modificador de rede  $Sr^{2+}$  por  $Ca^{2+}$ , indicando um maior grau de distorção na estrutura. Os semicondutores foram eficientes no processo de fotocatalise heterogênea de AM. Visto que, os corpos sintetizados apresentaram uma boa atividade fotocatalítica para o corante Azul de metileno, apresentando 99,14 % de descoloração e 87,4 % de degradação na região dos anéis. Estes resultados estão em concordância com as análises de DRX e Raman, tendo em vista o grau de desordem da estrutura cristalina. Desta forma, pode-se dizer que o  $CaZrO_3$  possui maior atividade fotocatalítica.

**Palavras-Chave:** Indústria Têxtil. Fotocatalise. Metal alcalino. Corante.



## ABSTRACT

The textile industry has been generating a large amount of waste with low levels of degradation, such as the dyes used in the dyeing processes, which present difficulties of degradation due to the structural characteristics of these pollutants. Thus, the search for efficient methodologies aimed at the treatment of these wastes has been one of the great challenges of the scientific community. Among the processes explored, the heterogeneous photocatalysis has been distinguished by its high efficiency in the treatment of textile effluents. In this way, the work investigated the influence of the alkaline earth metals ( $M = Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$  and  $Ba^{+2}$ ) in the  $MZrO_3$  system synthesized by the polymer precursors method, in order to evaluate the efficiency of the materials in discoloration and degradation of the methylene blue dye as a function of the variation of cations A in the zirconate structure. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), absorption spectroscopy in the infrared (FTIR), ultraviolet-visible (UV-vis) and Raman. The photocatalytic tests were performed using a catalyst, in a photoreactor with lamps, the dye solution was monitored by the UV-vis technique. The XRD patterns showed crystalline phase of the materials as well as characteristic peaks of the perovskite orthorhombic structure with presence of carbonates as secondary phase. It was also observed a small displacement to higher values of  $2\theta$  with the substitution of cations A in the system  $MZrO_3$ , since, with the increase of the size of cation A in the structure promoted a narrowing of the peaks, evidenced by the FWHM values, being related to a smaller degree of distortion of octahedra. In the Infrared spectra, the presence of carbonates in both orthorhombic structures was verified, and  $CaZrO_3$  presented a higher amount of  $CaCO_3$ . In the polyhedral region,  $CaZrO_3$  is the most disordered system. In the Raman spectra we observed an increase in the number of vibrational modes when the  $Sr^{2+}$  network modifier was replaced by  $Ca^{2+}$ , indicating a greater degree of distortion in the structure. The semiconductors were efficient in the process of heterogeneous photocatalysis of AM. Since the synthesized bodies presented good photocatalytic activity for the methylene blue dye, with 99.14 % discoloration and 87.4 % degradation in the ring region. These results are in agreement with the XRD and Raman analyzes, in view of the degree of disorder of the crystalline structure. In this way, it can be said that  $CaZrO_3$  has higher photocatalytic activity.

**Key words:** Textile industry. Photocatalysis. Alkali metal. Dye.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura molecular do corante Azul de Metileno (AM). .....	19
<b>Figura 2.</b> Esquema mostrando os princípios eletrônicos envolvidos no processo fotocatalítico. .....	22
<b>Figura 3.</b> Célula unitária de uma estrutura perovskita cúbica ( $\text{BaZrO}_3$ ). .....	25
<b>Figura 4.</b> Estrutura ortorrômbica do grupo espacial $\text{pnm}3$ . .....	25
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática das reações ocorridas pelo método dos Precursores Poliméricos. ....	28
<b>Figura 6.</b> Fluxograma referente ao método de síntese do Citrato de Zircônio. ....	30
<b>Figura 7.</b> Esquema referente ao procedimento experimental da síntese de $\text{CaZrO}_3$ e $\text{SrZrO}_3$ pelo método de pechini. ....	32
<b>Figura 8.</b> Método dos precursores poliméricos com modificações no roteiro de síntese para produção do $\text{BaZrO}_3$ . ....	33

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Reagentes Utilizados para procedência das sínteses.....29

**Tabela 2.** Valores de FWHM e Tamanho de cristalito calculados a partir dos padrões de DRX das amostras..... 37

**Tabela 3.** Porcentagem (%) de degradação e descoloração do  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{SrZrO}_3$ . ..... 44

## LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1.** Os resultados dos padrões de DRX do sistema  $MZrO_3$  ( $M= Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$  e  $Ba^{2+}$ ) calcinado a  $700\text{ }^{\circ}C$  por 2 horas..... 36
- Gráfico 2.** Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras:  $MZrO_3$  ( $M= Ca^{+2}$  e  $Sr^{+2}$ ) calcinados a  $700\text{ }^{\circ}C$  por 2 horas. .... 38
- Gráfico 3.** Espectro Raman para o sistema  $MZrO_3$  ( $M= Ca^{+2}$ ) calcinados a  $700\text{ }^{\circ}C$  por 2 horas. .... 39
- Gráfico 4.** Espectro Raman para o sistema  $MZrO_3$  ( $M= Sr^{+2}$ ) calcinados a  $700\text{ }^{\circ}C$  por 2 horas. .... 40
- Gráfico 5.** Espectros de absorção do UV-Vis dos óxidos  $MZrO_3$ . .... 41
- Gráfico 6.** Espectros de absorção da solução de Azul de metileno monitoradas com a presença do  $CaZrO_3$ . .... 43
- Gráfico 7.** Espectros de absorção da solução de Azul de metileno monitoradas com a presença do  $SrZrO_3$ . .... 43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABO <sub>3</sub>	Perovskitas
MZrO <sub>3</sub>	Sitos “M” com Zirconatos
BaZrO <sub>3</sub>	Zirconato de Bário
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
CaZrO <sub>3</sub>	Zirconato de Cálcio
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	O Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de Raio- X
eV	Elétron-volt
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
FWHM	Largura e meia altura
LAPECA	Laboratório de Combustíveis e Materiais do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza
MPP	Método dos Precursores Poliméricos
OH°	Radicais Hidroxila
POA's	Processos Oxidativos Avançados
SC	Semicondutor
SIABI	Sistema Integrado de Automação de Bibliotecas.
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
SrZrO <sub>3</sub>	Zirconato de Estrôncio
TC	Tamanho do Cristalito
TCC	Teoria do Campo Cristalino
TiO <sub>2</sub>	Oxido de Titânio
Uv - C	Radiação ultravioleta
UV- vis	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>17</b>
3.1 CORANTES TÊXTEIS .....	17
3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	20
3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	21
3.4 PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS COMO SEMICONDUTORES .....	23
3.5 APLICAÇÕES DAS PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS .....	26
3.6 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMERICOS (MPP) .....	27
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
4.1. PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS .....	29
4.2. SÍNTESE PARA AS PEROVSKITAS DE $\text{CaZrO}_3$ , $\text{SrZrO}_3$ e $\text{BaZrO}_3$ .....	30
4.3. SÍNTESE PARA AS PEROVSKITA DE $\text{BaZrO}_3$ .....	32
4.4 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS .....	34
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	34
<b>4.5.1. Difração De Raio-X</b> .....	<b>34</b>
<b>4.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</b> .....	<b>35</b>
<b>4.5.3 Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito</b> .....	<b>35</b>
<b>4.5.6 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis</b> .....	<b>35</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCURSÕES</b> .....	<b>36</b>
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	36
5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO .....	37
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	39
5.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL .....	41
5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS .....	42
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos anos, a natureza vem sofrendo constantes modificações devido ao impactante crescimento e desenvolvimento do setor industrial e tecnológico, em diversos lugares do mundo. Portanto, é através desses aspectos que surgem os denominados problemas ambientais que são advindos desse desenvolvimento, com os avanços tecnológicos e a grande preocupação com o meio ambiente desperta a atenção e o alerta para uma criação de métodos de prevenção que seja urgente e eficaz para preservação dos recursos naturais. Partindo desse pressuposto, a poluição do meio ambiente, especificamente dos recursos hídricos, os quais são denominados recursos essenciais para a vida, torna-se cada vez mais necessário a busca por um desenvolvimento sustentável, que se caracterizam pela implementação das tecnologias alternativas consideradas limpas e métodos mais eficazes para tratamento de efluentes produzidos pelas indústrias (SEIFFERT, 2010).

Desde 1990, no Brasil, observou-se notável evolução e limitações legais quanto ao uso da água, e restrições para descarte de efluentes através de tratamentos até atingir os limites ideais para lançamento nos corpos hídricos. Mais de 100 leis, decretos, portarias e resoluções brasileiras existem e se fazem aplicar normatizando as ações legais de estabelecimentos, indústrias e empresas perante o meio ambiente e os recursos naturais (FLORÊNCIO & MALPASS, 2014).

A poluição causada pelo lançamento desses resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. Entretanto, é dada maior atenção à poluição das águas pela sua importância, pois cobrem aproximadamente 70 % da superfície terrestre e as propriedades deste líquido e seu vapor controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra (O'NEILL, 1985). A cadeia produtiva do setor têxtil demanda um consumo elevado de água e produtos químicos, gerando conseqüentemente quantidades consideráveis de efluentes líquidos de composição bastante variada (ALMEIDA *et al.*, 2016).

Ultimamente mais de 700.000 toneladas de corantes são produzidos anualmente para uso nas indústrias têxteis (BURKINSHAW E SALIHU, 2013) e cerca de 10 % destes compostos são descartados em efluentes, causando diversos problemas ambientais (GHAZI MOKRI *et al.*, 2015). Portanto, os efluentes contendo corantes são a principal fonte de contaminação ambiental, tendo em vista que quando em elevadas concentrações tais substâncias são tóxicas e carcinogênicas (KASIRI *et al.*, 2008).

Assim, diante da crescente preocupação com as questões ambientais, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas de tratamento de efluentes industriais. Tais tecnologias devem ter o objetivo de qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes através de processos limpos, com mínima geração de resíduos. Quanto a esses sistemas de tratamento são relatados na literatura sistemas físicos, biológicos e químicos. Na seleção do tipo de tratamento a ser utilizado deve-se considerar critérios como eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impacto no meio receptor (ARAUJO *et. al.*, 2014).

Nesse sentido, surgem os Processos Oxidativos Avançados (POA's) os quais se destacam como grande fonte de pesquisa e de desenvolvimento tecnológico para o tratamento de águas residuais, é denominado um método de tratamento químico altamente eficiente na redução dos impactos ambientais (ARAUJO *et. al.*, 2016) Diante disso, o presente trabalho descreve os métodos utilizados dos POAS, que ao ser utilizado caracteriza-se como um método de fotocatalise heterogênea que apresenta uma tecnologia de foto-indução atuando sobre o catalisador sólido (superfície e suspensão) semicondutor na remoção do corante azo azul de metileno (AM).

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo que consiste na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso por hidroxilas gerados quando expostos a de luz UV no sistema de fotólise intermediária rápida na solução tratada (BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

As perovskitas têm atraído a atenção de muitos pesquisadores, pois incluem materiais que podem ser semicondutores devido à sua flexibilidade em acomodar cátions metálicos, em geral do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e dos metais de transição tanto nos sítios A e/ou B. Dessa forma, vários trabalhos como Silva, (2018) e Antunes, *et al.*, (2009) descrevem que as perovskitas a base de  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$ , tem apresentado resultados satisfatórios no processo de degradação para corantes têxteis em efluentes, mostrando que seu uso é sim adequado para efluentes industriais (MENDEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2014).

Os estudos de  $\text{CaZrO}_3$  são principalmente em estrutura ortorrômbica, sendo que em temperaturas mais elevadas (cúbico) este material tem sido pouco estudado, conforme apresentam (HOU, 2008.; BRIK *et al.*, 2013) em encontro com outros zirconatos cúbicos como  $\text{SrZrO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$  segundo apontam estudos de (GURGE *et al.*, 2011.; BIAPINO *et al.*, 2013), respectivamente. Uma vez que estes materiais apresentam interessantes propriedades catalíticas, químicas e até mesmo luminescentes em certas condições, justificando sua utilização em diferentes áreas, por exemplo, como capacitores cerâmicos, catalisadores e



condutores de próton (SHI *et al.*, 2005.; HWANG & CHOI, 2006.; DUDEK *et al.*, 2009.; STOCH *et al.*, 2012.; LI *et al.*, 2013.; RICE *et al.*, 1997.; STOCH *et al.*, 2012).

Com base nestas informações, o trabalho avaliou a influência dos metais alcalinos terrosos (M= Ca<sup>2+</sup> Sr<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup>) na organização estrutural dos óxidos mistos a base de MZrO<sub>3</sub> visando aplicar como semicondutores no processo de fotocatalise heterogênea para degradação e descoloração do corante têxtil azul de metileno.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter os sistemas  $MZrO_3$  ( $M = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ ) pelo método Precursores Poliméricos (PECHINI, 1967). Para avaliar a influência dos cátions M na fotodegradação do corante azul de metileno (AM).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar a síntese dos óxidos através de modificações das rotas sintéticas;
- Estudar as modificações estruturais promovidas pela influência dos cátions M no sistema  $MZrO_3$ , utilizando as técnicas DRX e Raman;
- Avaliar as transições eletrônicas e organização estrutural na regiões dos poliedros dos óxidos por espectroscopias de UV-vís, IR e Raman;
- Testar as propriedades fotocatalíticas dos materiais no processo de fotodegradação do Azul de Metileno.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção, com o aporte da literatura, serão apresentados estudos sobre os corantes têxteis, origem, definição, classificação e seus respectivos impactos ambientais, visando estudar catalisadores para remoção e degradação desses efluentes no meio aquático, tendo portanto, como estudo principal o corante AM.

#### 3.1 CORANTES TÊXTEIS

Desde o descobrimento do Brasil, sua história tem estado relacionada à produção de corantes. A começar pelo nome do país, uma vez que este é proveniente da madeira “Pau-Brasil”, fonte natural de corante avermelhado. Durante grande parte do século XIX, o Brasil também foi fonte principal do índigo natural (extraído da *Indigofera tinctoria*). A produção industrial de corantes sintéticos no país foi introduzida logo após a Primeira Guerra Mundial e atualmente supre 60 % da sua demanda doméstica (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os corantes foram e continua sendo ferramentas importantes em atividades comerciais. Essas substâncias por muitos séculos eram tiradas de flores, frutos, sementes, raízes os quais, são chamados corantes naturais. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química [ABIQUIM], (2012) o primeiro corante de origem natural conhecido pelo homem foi o Negro-de-fumo (*Carbon Black*), outro corante natural muito usado é o Índigo, conhecido desde os egípcios extraído da planta *Isatis tinctoria* e que, ainda hoje é utilizado na indústria têxtil.

O primeiro produtor dos corantes sintéticos foi o Malveina (*Mauve*) em 1856 na Inglaterra, por William H. Perkin por meio da oxidação da fenilamina com o dicromato de potássio. Após essa descoberta, várias pesquisas continuaram se desenvolvendo e novos corantes foram sintetizados (PAES, 2016).

Com o início da era moderna e o crescimento populacional e industrial, os corantes sintéticos começaram a ser usados por inúmeros setores, como por exemplo, no setor têxtil, alimentício, farmacêutico e cosméticos, devido as suas cores versáteis, facilidade de preparo e custos baixos. O setor têxtil vem se destacando como um dos mais antigos e clássicos segmentos industriais. Apesar disso o mesmo é caracterizado por utilizar alto consumo de água e com isso gera grandes volumes de efluentes líquidos, os quais mostra-se altas concentrações de corantes (SOUZA *et. al.*, 2013. (RAWAT *et. al.*, 2016).

Os Corantes são substâncias que possuem alto grau de coloração e são, em geral, utilizados na indústria têxtil, farmacêutica, de cosméticos, de plásticos, fotográfica, de papel e

alimentícia. O Colour Index<sup>1</sup> lista mais de 8000 corantes orgânicos sintéticos associados com a indústria têxtil. Essa variedade de corantes disponíveis é justificada se considerarmos que o processo de tintura é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis (RODRIGUES, 2014). Com o aporte da literatura, foi visto que, esses corante são substâncias químicas coloridas que podem absorver luz visível nos comprimento de onda entre 400 a 700 nm tendo como finalidade determinar e conferir a coloração de uma variedade de materiais.

Tendo em vista os problemas referentes a escassez de água em diversas partes do mundo, a poluição de corpos hídricos superficiais vem sendo um problema amplamente discutido. A poluição é decorrente de diversos processos que afetam de maneira negativa o meio ambiente e prejudicam a manutenção das condições básicas de qualidade d'agua para os mais diversos destinos (CARVALHO, 2013). Quando há tratamento, este geralmente – não é o adequado. Visando rede de resíduos e a adequação destes aos padrões de lançamento, é necessário o tratamento prévio antes de sua disposição final (TERAN, 2014).

Os rios e lagos são contaminados com estes compostos provocando não só poluição visual mas também sérios danos à fauna e flora destes locais. Ocasionalmente, alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas. O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA é órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA, o qual atribui e estabelece normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos (MMA, 2013).

De acordo com Catanho *et. al.*, (2006), os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com o tipo de fibra do tecido no qual é utilizado. Os corantes para nylon, algodão, poliéster, etc., pela forma como são fixados à fibra têxtil (GUARATINI *et. al.*, 2000) Eles também podem ser definidos pelo tipo de estrutura química, como por exemplo: azo, antroquinona e indigóides (GUARATINI *et. al.*, 2000, KUNZ *et. al.*, 2002).

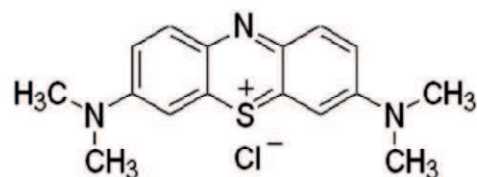
Segundo (TANG, *et. al.*, 1995, GUARATINI; ZANONI, 2002, KUNZ *et. al.*, 2002, ZILLE *et. al.*, 2005), os corantes ácidos, básicos, diretos, azóicos e reativos, são os principais corantes utilizados na indústria têxtil e de curtume, que são caracterizados conforme sua forma de fixação à fibra têxtil (tinturaria). São substâncias orgânicas caracterizadas pela presença da ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio (-N=N-), arranjo ao qual se dá o nome de grupamento azo (cromóforo), que se exhibe ligado a anéis aromáticos, na presença de estruturas funcionais (auxocromos), como o grupamento amino (NH<sub>2</sub>) ou sulfônico (SO<sub>3</sub>H). Os corantes apresentam estruturas moleculares que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações.

Dentre as diversas variedades de tipos e classificações dos corantes têxteis o maior grupo de todos é da família azo, é dito que cerca de 70 % dos corantes usados nas indústria têxteis são deste grupo, visto que, caracterizam-se pela presença de um ou mais grupamento azo ( $-N=N-$ ), associados a estrutura de anéis aromáticos, e ainda os substituintes ( $-OH$ ,  $-SO_3$ ,  $-Cl$  entre outros) que altera-se ou intensifica a cor dos cromóforos, os quais são responsáveis por fixar o corante à fibra (NASSAU, 1998).

Dentre as classes e tipos de corantes mencionados, o Azul de Metileno (AM) é muito comum nos efluentes têxteis, trata-se de composto aromático heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul, inodoro, pertencente à família das fenotiazinas e possui fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . Este corante torna-se um resíduo difícil de se tratar e, sendo catiônico, possui alta reatividade com diversos substratos (JUNIOR *et al.*, 2017).

O AM apresenta bandas de absorção na região do visível a 662 nm e na região do UV duas bandas associada aos anéis aromáticos em 245 e 290 nm. Visto que é um corante tiazínico, catiônico a certo ponto não apresenta toxicidade quanto aos metais pesados, mas com a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como o aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano. Uma vez, que são compostos formados por benzendo e outros grupos aromáticos. Seu uso original no setor têxtil envolve o tingimento em seda, lã e algodão, apesar de não apresentarem boa solidez à luz e à lavagem. Sua estrutura molecular mais aceita na literatura para o AM é apresentado na Figura 1.

**FIGURA 1.** Estrutura molecular do corante Azul de Metileno (AM).



**FONTE:** Adaptado de FERREIRA-LEITÃO *et al.*, (2007).

Neste sentido, a busca por alternativas que propiciem a solução ou minimização dos efeitos gerados pelos efluentes das indústrias têxteis no meio ambiente vem se intensificando nos últimos anos. A literatura tem reportado trabalhos envolvendo a degradação de corantes têxteis por processos biológicos, precipitação química, oxidação química e absorção e processos fotocatalíticos, que surgem como uma boa alternativa para tratamentos dos efluentes têxteis (KLAFKE, 2016).

### 3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A contaminação do meio ambiente tem sido registrada como um dos maiores problemas da sociedade. No Brasil, este controle ainda é insuficiente e a ausência de processos de tratamento adequados, bem como de descarga de resíduos é uma realidade. Grande parte dos resíduos produzidos está concentrada na região mais industrializada do país, principalmente no estado de São Paulo, onde segundo dados da CETESB, a geração de resíduos perigosos atinge 820.000 toneladas por ano, sendo 376.000 geradas somente na região metropolitana de São Paulo (PASSOS *et. al.*, 1994).

Os processos mais comuns empregados para tratamento de efluentes têxteis são os biológicos e físico-químicos. O tratamento biológico é um tratamento complexo devido à composição do efluente, que não é apropriado ao crescimento microbiano. Já os métodos físico-químicos geram uma grande quantidade de lodo que deverá ter o tratamento e futura destinação apropriada. Tal fato se dá porque estes são métodos não destrutivos que simplesmente aglomeram ou separam os compostos poluentes da água (JÚNIOR, 2013).

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

Quanto aos processos biotecnológicos, visam buscar uma maior a descoloração de efluentes de tipo industrial, com o intuito de remover um grande número de corantes, também visa obter um alto porcentual de degradação e descoloração. Fatores relacionado como pH, temperatura e oxigênio disponíveis no lugar, influenciam bastante na descoloração dessas águas do tipo residual, visto que, depende das devidas condições, que as moléculas são decompostas em vários compostos de baixo peso molecular (SKOOG, *et. al.*, 1996)

No entanto, o tratamento biológico traz algumas desvantagens, apresentando uma elevada área física ocupada pelos sistemas convencionais de tratamento biológicos (lagoas aeróbias, anaeróbias e facultativa), a exalação de odores e sua total inutilidade no caso de presença de resíduos que contém substâncias tóxicas ao processo (LEE *et. al.*, 2004).

Entre os métodos químicos encontram-se, a precipitação química, processos fotoquímicos (uso de energia luminosa), destruição eletroquímica (uso de corrente elétrica) que são técnicas emergentes utilizadas para a o tratamento dos efluentes têxteis (RAWAT *et. al.*, 2016).

Dentre os processos que utilizam reações fotoquímicas com oxidação química na remoção de corantes o que tem ganhado maior ênfase são os processos oxidativos avançados (POA's). Pois, são usadas as mais variadas técnicas como a utilização de reações Fenton (SWAMINATHAN *et. al.*, 2003; MARTINS *et. al.*, 2011) de peróxido de hidrogênio (COSTA *et. al.*; 2004), óxidos de alguns metais como titânio e zinco (CERVANTES *et. al.*, 2009), e até mesmo luz solar (GARCIA *et. al.*, 2008; OLIVEIRA *et. al.*, 2014).

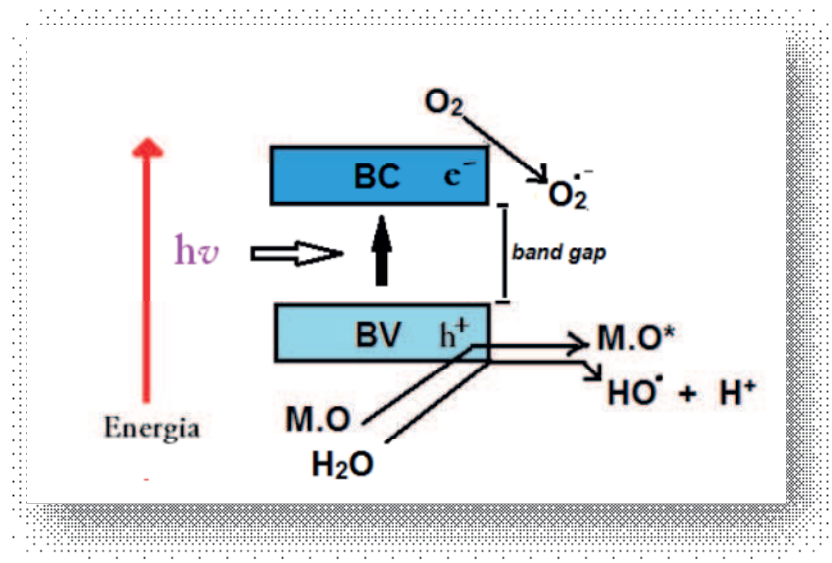
Tais processos são divididos em processos homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos. Os processos homogêneo e heterogêneo apontam a natureza do meio de reação em que o processo ocorre. É homogêneo quando apresenta uma única fase está no processo, enquanto que, na presença de mais de um catalizador apresenta fase, o processo é chamado de heterogêneo. Os processos classificados como fotoquímicos e não fotoquímicos são aqueles em que os radicais (OH) são gerados pela absorção ou não de radiação ultravioleta, respectivamente (OLIVEIRA, 2013).

Entre processos mais utilizados nos POA's, destacam-se a fotocatalise heterogênea, que utiliza radiação solar ou artificial para gerar reações redox induzidas na superfície de catalisadores como o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). A atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> pode ser explicada considerando suas propriedades de semicondutor. Quando o óxido recebe radiação de comprimento de onda apropriado, ocorre uma separação de cargas e um elétron é excitado para a banda de condução deixando uma lacuna na banda de valência (ARSLAN; YAZICI; ERBIL, 2005). A lacuna pode gerar radicais •OH e oxidar compostos orgânicos adsorvidos na superfície do óxido. (BALBINO, 2013)

### 3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem como base a irradiação de um material semicondutor exposto a luz (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A técnica é baseada na absorção, por um fotocatalisador geralmente um semicondutor (SC), de uma radiação luminosa de energia superior ou igual à energia de seu bang gap (E<sub>g</sub>), energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia. Esta absorção de energia resulta na excitação eletrônica, ou seja, passagem de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), levando à formação de pares de cargas positivas (buracos ou *h*<sup>+</sup>) e negativas (elétrons ou e<sup>-</sup>) (PELEGRINI *et. al.*, 1999; CATANHO *et. al.*, 2006). Os pares elétrons-buracos (e<sup>-</sup>/*h*<sup>+</sup>) apresentam potenciais eletroquímicos bastante positivos, quando gerados dão ao semicondutor suas propriedades oxirredutoras, conforme ilustrado na Figura 2.

**FIGURA 2.** Esquema mostrando os princípios eletrônicos envolvidos no processo fotocatalítico.



**FONTE:** Adaptados de ALVES *et. al.*, (2009).

Onde: BV = Banda de Valência; BC = Banda de Condução; e-,h+= par elétron-buraco, M.O = Matéria Orgânica; M.O\* = Matéria Orgânica oxidada;

Conforme observado no mecanismo simplificado de princípios eletrônicos de um processo fotoquímico, as cargas podem reagir diretamente com poluentes orgânicos, mas reações com água são muito mais prováveis, já que as moléculas de água são a maioria em relação às moléculas de contaminantes, resultando em OH da oxidação de H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup> pelo buraco. Enquanto isso, na banda de condução ocorre uma reação muito importante, que é a redução do O<sub>2</sub> adsorvido para O<sub>2</sub><sup>-•</sup> (AL-RACHED, 2005), pois impede que haja recombinação de elétrons e o buraco resultando em acúmulo de espécies radicais de oxigênio que podem também participar no ataque dos radicais (HOFFMANN *et. al.*, 1995).

Segundo Daniel, (2001) há um grande interesse no processo de fotocatalise heterogênea por serem mais sustentáveis em longo prazo. Esse processo é baseado na formação de radicais (OH<sup>•</sup>), sendo um agente altamente oxidante. Devido a sua alta reatividade (E<sup>o</sup>= 2,8 V), promovendo sua total mineralização para compostos inócuos com CO<sub>2</sub> e água. Onde neste processo um semicondutor é utilizado no processo de foto-oxidação de poluentes orgânicos. Muitos semicondutores podem ser agregados como catalisadores, por exemplo, o TiO<sub>2</sub>, ZnO, FeO<sub>3</sub>, caulim, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Semicondutores como o TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnS, podem ser empregados na fotocatalise heterogênea, no entanto o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é o catalisador mais comumente



utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes especialidades: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (NOGUEIRA *et. al.*, 1998).

Pavasupree em 2005, realizou a síntese e aplicação fotocatalítica de óxidos mistos de TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>. A síntese foi realizada através do método de sol-gel assistido por surfactante. As proporções utilizadas para o estudo foram 90 % TiO<sub>2</sub> – 10 % CeO<sub>2</sub>, 75 % TiO<sub>2</sub> – 25 % CeO<sub>2</sub>, 50 % TiO<sub>2</sub> – 50 % CeO<sub>2</sub>, 25 % TiO<sub>2</sub> – 75 % CeO<sub>2</sub>. A característica que mais se destacou dentre estes fotocatalisadores foi a grande capacidade de absorção de radiação em altos comprimentos de onda, em especial para o composto 50 % TiO<sub>2</sub> – 50 % CeO<sub>2</sub>. Esta capacidade de absorção da radiação, foi correlacionada com sua atividade catalítica na oxidação do íon I<sup>-</sup>. A atividade catalítica deste óxido misto, foi muito superior à atividade obtida pelo processo fotocatalítico utilizando os óxidos separadamente (FREIRE *et. al.*, 2007)

As vantagens em se utilizar reações heterogêneas são: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, possibilidade da não utilização de receptores adicionais de elétrons como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, possibilidade de reuso do fotocatalisador, e possibilidade de uso da radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador (SURI *et. al.*, 1993).

### 3.4 PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS COMO SEMICONDUTORES

Os semicondutores são materiais com propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes, é bastante sensível a pequenas mudanças, como a presença de impurezas. Em um material isolante o *band gap* é largo o suficiente para que os elétrons possam ser excitados da BV para a BC somente fornecendo bastante energia, tornando muito caro o processo. Em um sólido condutor não há barreira energética para o processo de condução, e em um semicondutor esse *band gap* é estreito, geralmente com energias entre 1,0 e 4,0 eV, (CALLISTER, 2007.; YANG *et. al.*, 2016).

Nos semicondutores, o *band gap* apresenta energias entre 1,0 e 4,0 eV como é reportado na literatura (DI PAOLA *et. al.*, 2013). Os semicondutores possibilitam o controle do processo de condução elétrica. Por conta disso, podem ser usados como fotocatalisadores, por exemplo (PAES, 2016). Alguns óxidos metálicos mistos chamados de Perovskitas do tipo ABO<sub>3</sub>, tais como, SrSnO<sub>3</sub> e CaSnO<sub>3</sub> têm chamado atenção por apresentar distorções e inclinações de seus octaedros (MIZOGUCHI *et. al.*, 2004.; ALVES *et. al.*, 2009.; TARRIDA *et. al.*, 2009). Em estudos relacionados com a fotocatalise heterogênea esses semicondutores atuam como fotocatalisadores (JUNPLOY *et. al.*, 2013).

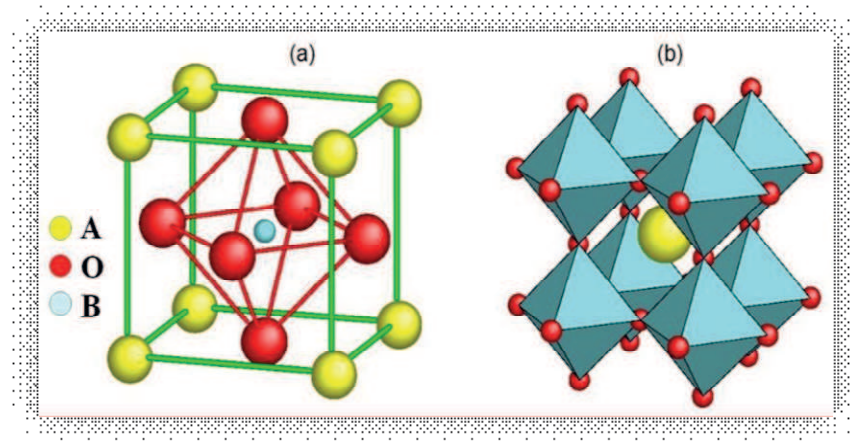
Yuan e Xu (2010) por outro lado encontra-se também os óxidos mistos do tipo perovskitas  $ABO_3$ , como por exemplo os estannatos ( $SrSnO_3$ ,  $CaSnO_3$ ,  $BaSnO_3$ ) e zirconatos ( $SrZrO_3$ ,  $CaZrO_3$ ,  $BaZrO_3$ ) que têm chamado bastante atenção por apresentar distorções e inclinações em sua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

De acordo com Tarrida *et. al.*, (2009) alguns sistemas apresentam aumento da distorção na estrutura e outros apresentam diminuição da distorção na estrutura com a substituição de cátions nos sítios A e B. No sistema  $(Ca_x.Sr_{1-x})ZrO_3$  a diminuição da substituição de  $Sr^{2+}$  pelo  $Ca^{2+}$  produz uma forte diminuição no ângulo de inclinação. Ocorrendo uma redução na distorção da estrutura. Já no sistema  $Ca(Sn_y.Zr_{1-y})O_3$  a diminuição da substituição do  $Zr^{4+}$  pelo  $Sn^{4+}$  aumenta a distorção. Logo os autores concluíram que o tamanho do cátion que está entrando na rede influencia na distorção dos octaedros  $BO_6$ .

A perovskita têm formula geral  $ABO_3$ . O átomo A (cátion) ocupa o centro do cubo, sendo rodeado por 12 átomos de X ( $O_2^-$ ) e o átomo B (cátion) ocupa os vértices do cubo sendo rodeado por 6 átomos de X. Em materiais do tipo óxido, a soma das cargas dos íons positivos A e B deve ser igual a 6 ( $A^{2+}B^{4+}$ ,  $A^{3+}B^{3+}$ ) (MOTTA, 2008).

A estrutura ideal da perovskita apresenta simetria cúbica, o exemplo do  $BaZrO_3$ , mas através de alterações no tamanho e poder de polarização dos cátions, podem ser geradas distorções, implicando em diferentes estruturas e propriedades (PENÑ; FIERRO, 2001). As perovskitas apresentam um arranjo atômico particular, como pode ser observado na Figura 3.

**FIGURA 3.** Célula unitária de uma estrutura perovskita cúbica ( $\text{BaZrO}_3$ ).

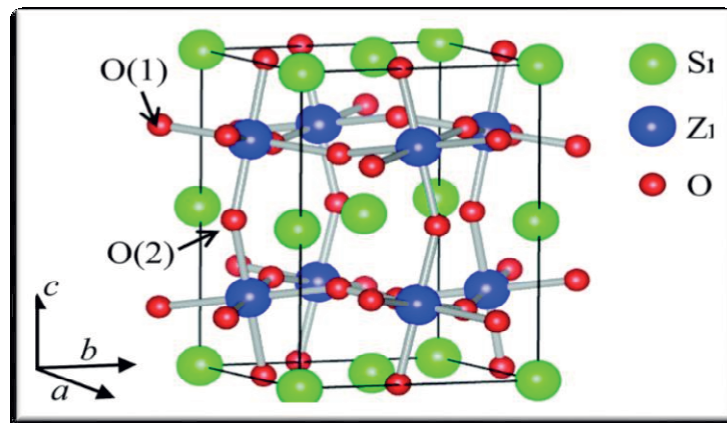


**FONTE:** Adaptado de ALVARENGA, (2013).

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

Por outro lado, as perovskitas  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{SrZrO}_3$ , tendem a apresentar estrutura assimétrica em função das inclinações e distorções cooperativas de seus octaedros, conforme mostra a Figura 4 a seguir.

**FIGURA 4.** Estrutura ortorrômbica do grupo espacial  $\text{pnm}3$ .



**FONTE:** Adaptado de WESTON L., *et al.*, (2017).

Uma grande parcela de materiais cerâmicos que apresentam condução protônica são óxidos com estrutura perovskita. Suas propriedades são baseadas em defeitos químicos, transporte de prótons e estabilidade química, no qual o estudo desses materiais permite a

produção de compostos com propriedades elétricas para a aplicação em energias sustentáveis. A alta condutividade protônica do zirconato de bário e do cerato de bário aumentou o interesse no estudo destes materiais cerâmicos condutores, propiciando assim avanços científicos (SOUZA, 2010).

Com base nas características estruturais da perovskitas, o presente trabalho tem como finalidade realizar o estudo de materiais cerâmicos nanoestruturados a base de zircônio através da síntese e caracterização química e estrutural do zirconato de bário ( $\text{BaZrO}_3$ ), zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) e zirconato de estrôncio ( $\text{SrZrO}_3$ ), que apresentam relativo interesse para aplicações tecnológicas.

### 3.5 APLICAÇÕES DAS PEROVSKITAS DE ZIRCONATOS

Óxidos metálicos mistos  $\text{MZrO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ) com estrutura de perovskita receberam considerável atenção como suas propriedades podem ser adaptados para aplicações específicas por doping na A ou B cátion sites. Os materiais de perovskita  $\text{AZrO}_3$  são atraentes devido à sua alta condutividade de prótons, com potencial aplicações em células de combustível de cerâmica protônica (PCFC), eletrolisadores, sensores de gás e membrana de hidrogênio tecnologia (SOUZA, 2010.; PHAIR; BADWAL, 2016.; MALAVASI *et. al.*, 2010.; KOCHETOVA *et. al.*, 2016; KREUER, 2003; KREUER, 1997.; HIBINO *et. al.*, 1992)

A maioria dos estudos sobre condutores de prótons  $\text{MZrO}_3$  centrou-se no transporte propriedades, mas um estudo recente também abordou a mobilidade de cátions nos materiais  $\text{BaZrO}_3$  (BZ), revelando os desafios da sinterização da cerâmica com cerâmicas sólidas e instabilidade química no  $\text{CO}_2$  temperatura elevada (SAŽINAS *et. al.*, 2016).

$\text{CaZrO}_3$ , segundo apontam Stoch *et al.*, (2012), que zirconatos de cálcio é um material cerâmico, que pertence a família dos compostos perovskitas e apresenta um alto ponto de fusão ( $2345\text{ }^\circ\text{C}$ ). O  $\text{CaZrO}_3$  apresenta fortes ligações entre os clusters [...O-Zr-O ...] e [...Ca-O-Ca ...], e pequenas deformações nos octaedros ( $\text{ZrO}_6$ ) em sua rede cristalina na fase ortorrômbica (Pbnm), na qual essas ligeiras deformações causam uma variação no comprimento da ligação entre [...O-Zr-O ...] de  $2.091(1) - 2.101(1)$  Å e ângulos variando entre  $88.0(1)$  Å a  $99.0(1)$  Å (KOOPMANS *et al.*, 1983). É estabelecido que os efeitos de ordem-desordem estrutural ocorrem a curto, médio ou longo alcance, o que resulta em alterações na estrutura de bandas dos materiais, afetando suas propriedades fotoluminescentes (LONGO *et al.*, 2010).

O Zirconato de estrôncio ( $\text{SrZrO}_3$ ) apresenta grande potencial tecnológico, devido à sua excelente mecânica, propriedades térmicas, químicas e elétricas, tais como alta dielétrica, resistência à ruptura (GUO *et. al.*, 2014). Apresentando muitas aplicações tecnológicas, por

exemplo, células de combustível de óxido sólido, eletrólise de vapor de alta tensão, capacitores de alta confiabilidade, fotocatalisadores para tratamento de água (LIU *et. al.*, 2013), sensores de gás de hidrogênio (GUO *et. al.*, 2014).

O BaZrO<sub>3</sub> (BZO) é um material cerâmico com estrutura cristalina cúbica, de elevado ponto de fusão (2700 °C), baixo coeficiente de expansão térmica, boa estabilidade química e ausência de transição de fase estrutural, o que o torna especial como cerâmica refratária, substrato para deposição de filmes e como cadinho para crescimento de cristais do supercondutor YBa<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-x</sub> (YBCO) (UBALDINI *et. al.*, 2003.; ERB *et. al.*, 1996.; ERB *et. al.*, 1995).

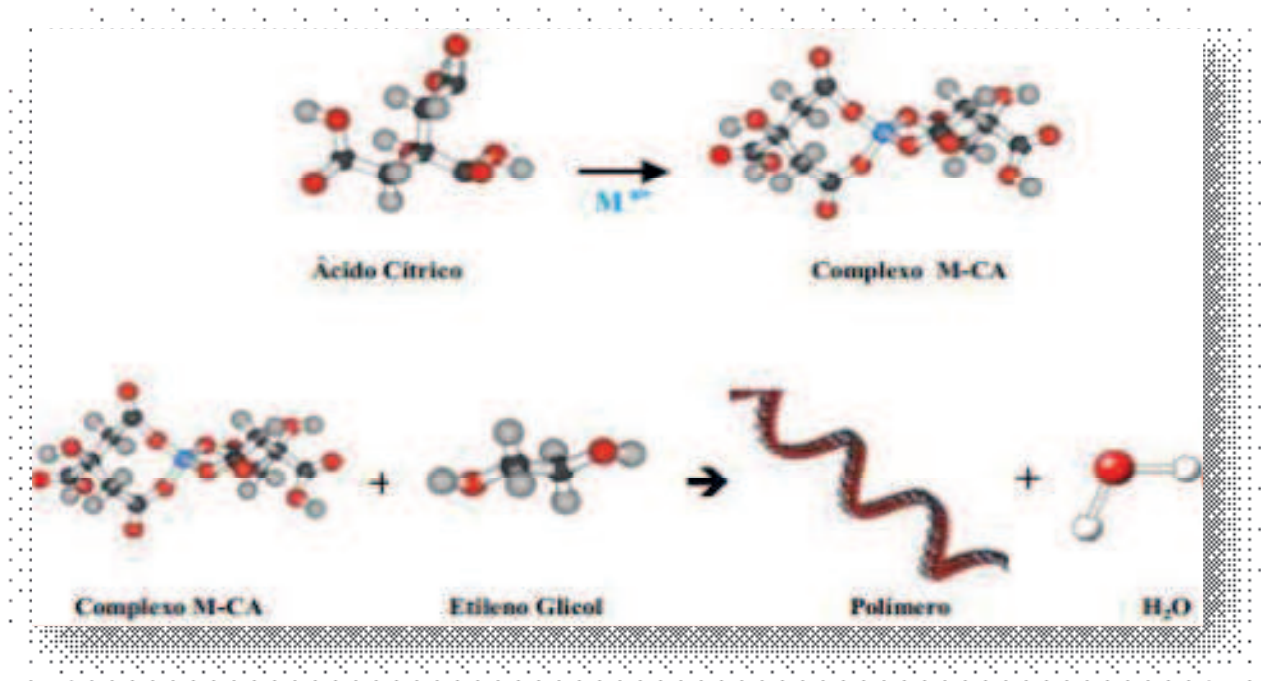
O zirconato de bário (BaZrO<sub>3</sub>) possui a característica de não decompor-se em atmosferas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, porém, não possui condutividade protônica tão elevada, além de necessitar temperaturas maiores para sua sinterização, comparado ao cerato de bário. Tendo em vista a alta condutividade protônica do cerato de bário e a boa estabilidade química do zirconato de bário, diversos estudos (RICOTE *et. al.*, 2009.; LU; WANG, 2008.; HAILE; RYU, 1999.; IRVINE; AZAD, 2007). Contudo, devido da variedade de estrutura e composição esses materiais tem atraído intenso interesse em muitas aplicações e em áreas fundamentais da química do estado sólido, física, materiais avançados e catálise (ALVARENGA, 2013).

### 3.6 METODO DOS PRECURSORES POLIMERICOS (MPP)

Materiais sintetizados pelo MPP têm sido aplicados como capacitores, memórias ferroelétricas, piezelétricos, quando estão na forma Sr, Ba e Ca, processados pelo MPP apresentam fotoluminescência na região do visível mesmo quando estes compostos estão no estado desordenado. (LEITE, *et. al.*, 2000).

O método precursor polimérico é processo viável para sínteses com um rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e pureza de fase. (PECHINI, 1967). Este método consiste na formação de um quelato entre os cátions metálicos e um ácido cítrico. Posteriormente, este quelato foi polimerizado por meio de um poliálcool como o etilenoglicol, formando um poliéster (resina densa polimérica). Sendo levemente aquecido (60-75 °C) até a obtenção de uma solução. Apresentando uma elevada viscosidade e assim impedindo que ocorra a segregação dos cátions, conforme mostra a Figura 5.

**FIGURA 5.** Representação esquemática das reações ocorridas pelo método dos Precursores Poliméricos.



**FONTE:** Adaptado de SILVA, (2014).

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

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS

Os óxidos foram sintetizados pelo método descrito acima conforme a figura 5, seguindo etapas sucessivas: Partindo da obtenção do Citrato de Zircônio e, em seguida, as sínteses de  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$ .

Os materiais de interesse são formados a partir do sistemas  $\text{MZrO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ). Os materiais foram obtidos a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas pelo Método dos Precursores Poliméricos (PECHINI, 1967). Conforme a Tabela 1 a seguir, apresenta os reagentes utilizados na preparação dos óxidos.

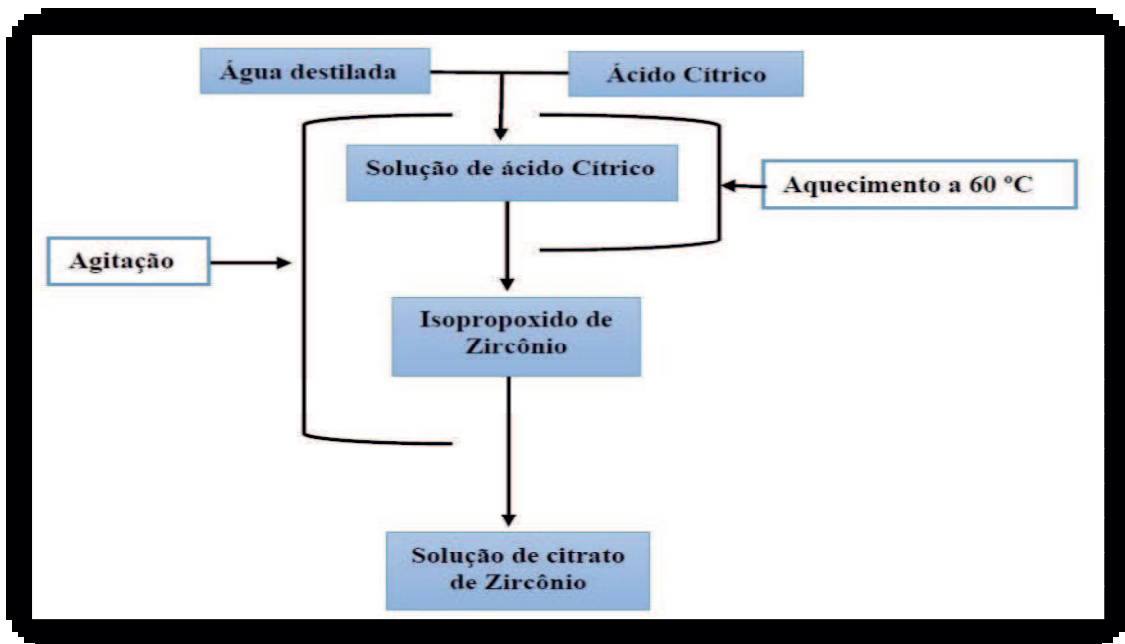
**TABELA 1.** Reagentes Utilizados para procedência das sínteses.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA (%)	FABRICANTE
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	NEON
Etilenoglicol	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	99,0	QUÍMICA MODERNA
Nitrato de cálcio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	98,0	VETEC
Nitrato de Estrôncio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	98,0	SIGMA ALDRICH
Acetato de bário	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba}$	98,0	VETEC
N-propóxido de Zircônio	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	70,0	SIGMA ALDRICH

**FONTE:** Própria Aatoria, (2018).

Para o preparo do citrato de zircônio, foi utilizada a proporção de 3:1 em mol (ácido cítrico: zircônio). Tais etapas serão descritas detalhadamente nos itens a seguir. Inicialmente o citrato de zircônio foi preparado de acordo com a Figura 6 que apresenta o fluxograma da síntese do Citrato de Zircônio.

**FIGURA 6.** Fluxograma referente ao método de síntese do Citrato de Zircônio.



**FONTE:** Adaptado de PAES, (2016).

O procedimento experimental da síntese do citrato de zircônio partiu-se de quantidades estequiométricas proporcionais para os devidos reagentes a serem utilizados na síntese. Em seguida, o ácido cítrico foi dissolvido com água destilada em um béquer, sob agitação constante e com aquecimento de aproximadamente 60 °C. Após completa dissolução do ácido, foi adicionado, com gotejamento razoavelmente acelerado com auxílio de uma proveta de 25 ml do isopropóxido de zircônio. Visto que, uma vez adicionado todo o isopropóxido de zircônio e mantendo-se sempre em agitação constante e seu volume inicial da solução com adição de água destilada (sempre que necessário) durante 6 horas, obteve-se então, uma solução límpida específica do citrato de zircônio. Sendo o mesmo, filtrado três vezes e armazenado em um vidro âmbar recomposto por papel alumínio para evitar a influência da luz nas propriedades da solução obtida, e por último efetuar a padronização por gravimetria.

#### 4.2. SÍNTESE PARA AS PEROVSKITAS DE $\text{CaZrO}_3$ , $\text{SrZrO}_3$ e $\text{BaZrO}_3$

Os óxidos foram obtidos pelo método de síntese dos precursores poliméricos, como citado na literatura. Inicialmente foi preparado uma solução para cada material específico (cátions metálicos) com os respectivos reagentes de nitrato de Cálcio, nitrato de Sr e ácido



cítrico com suas devidas quantidades estequiométricas na proporção ácido/metálico de 1:3 ambas elevadas e mantidas a 60 °C e sob agitação constante. Podendo-se então obter o citrato de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ .

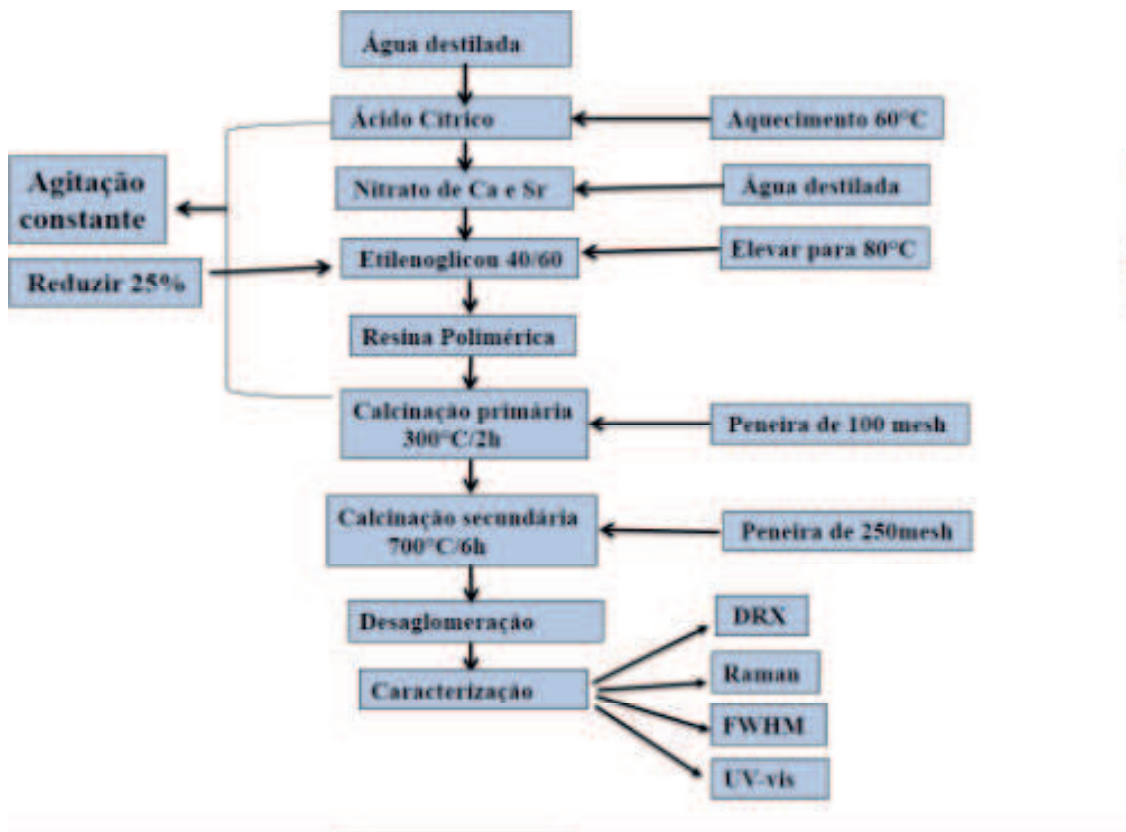
Em seguida foi adicionado o citrato de zircônio elevando-se novamente a 60°C, quando obteve a temperatura desejada, fez o procedimento de adição do etilenoglicol, após a total adição elevou-se a temperatura constante a 80 °C até a redução de 25 %, resultou então em um poliéster (resina polimérica).

Na sequência, cada resina foi submetida a um tratamento térmico. Foram calcinadas separadamente a 300 °C por 6 horas numa mufla com taxa de aquecimento de 2 °C por minuto. Resultando então em um material (um pouco consistente), o qual foi então desaglomerado e passado numa peneira de 100 mesh e subseqüentemente efetuou a calcinação secundária 700 °C por 2 horas em atmosfera de ar sintético, com uma rampa de aquecimento de 2 °C por minuto.

O resultado dessa calcinação é o pó fino de Zirconatos (puff) de  $M = (\text{Ca}^{2+} \text{ e } \text{Sr}^{2+})$ , para a obtenção final material passou em uma peneira de 250 mesh.

Posteriormente, foi realizada a caracterização desses materiais por difração de raios X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), do ultravioleta-visível (UV-VIS) e Raman. A parte de sinterização e fotocatalítica foi desenvolvida no laboratório LAPECA e para as análises de DRX, do infravermelho (FTIR) foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza com a parceria com a Universidade Federal da Paraíba, LACOM/DQ/CCEN/UFPB. O esquema do processo de produção e caracterização dos pós de  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  é representado pela figura 7.

**FIGURA 7.** Esquema referente ao procedimento experimental da síntese de  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{SrZrO}_3$  pelo método de pechini.



**FONTE:** Adaptado de TORRES, (2017)

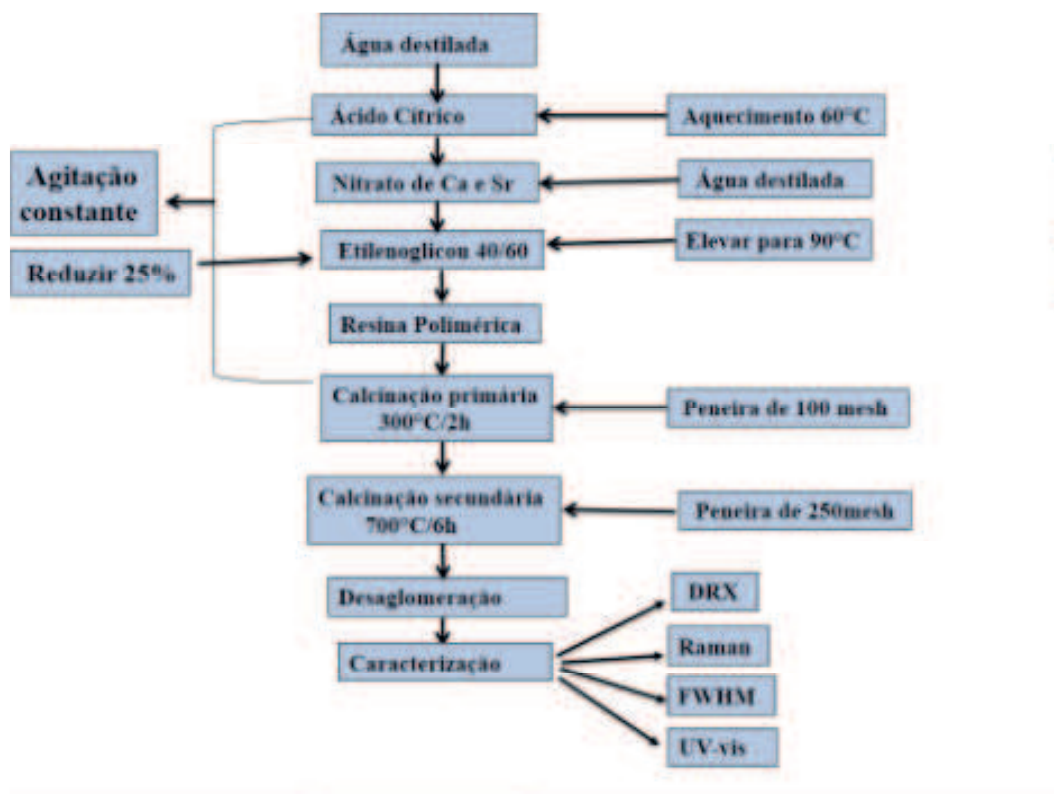
#### 4.3. SÍNTESE PARA AS PEROVSKITA DE $\text{BaZrO}_3$

O  $\text{BaZrO}_3$  foi obtido pelo método dos precursores poliméricos, sendo que, foi possível estabelecer algumas modificações durante o procedimento experimental de síntese. Os seguintes reagentes utilizados foram ácido cítrico, acetato de bário e citrato de zircônio e por último o etilenoglicol. Inicialmente foi preparado uma solução de ácido cítrico e acetato de bário seguindo suas devidas quantidades estequiométricas na proporção ácido/metálico de 1:3 ambas elevadas e mantidas a 60 °C e sob agitação constante durante 60 minutos para total obtenção do citrato desejado.

Após a total obtenção do citrato de  $\text{Ba}^{2+}$ , reservou-se o mesmo em uma bureta de 25 mL, sendo assim, já para o citrato de Zr foi colocado em agitação sendo elevado a uma temperatura constante de 60 °C. Em seguida adicionou-se o citrato de bário que estava reservado na bureta no citrato de zircônio de aquecimento constante a 60 °C até a total adição e solubilização da solução de citrato de bário.

Depois da total adição e solubilização do citrato de Ba no citrato de Zr, foi então, adicionado o etilenoglicol (HO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH) elevando a temperatura a 90 °C constante até a redução de 25 %, obtendo-se então um poliéster (resina polimérica). Na sequência, a resina foi submetida a um tratamento térmico como citado nas síntese anteriores. Visto que, foi calcinada a 300 °C por 6 horas numa mufla com taxa de aquecimento de 2 °C por minuto. Resultando então em um material (um pouco consistente), o qual foi então desaglomerado e passado numa peneira de 100 mesh e subsequentemente efetuou-se a calcinação novamente a 700 °C por 2 horas em atmosfera de ar sintético, com uma rampa de aquecimento de 2 °C por minuto. A figura 8 apresenta o fluxograma de síntese.

**FIGURA 8.** Método dos precursores poliméricos com modificações no roteiro de síntese para produção do BaZrO<sub>3</sub>



**FONTE:** Própria Autoria, (2018).

O resultado dessa calcinação é o pó fino de BaZrO<sub>3</sub>. Para as caracterizações do material passou em uma peneira de 250 mesh onde o material foi encaminhado para as análises por difração de raios X (DRX), realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais do

Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, LACOM/DQ/CCEN/UFPB.

#### 4.4 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o corante Azul de Metileno P.A, fabricante Synth. Os parâmetros fixados para os testes foram: solução de 5 ppm do corante, 0,100 g do semicondutor em um tempo reacional de 0 a 6 horas, as condições foram determinadas a partir de trabalho anteriores do grupo. As bandas de absorção do corante foram monitoradas através do espectrofotômetro UV-*vis*, e os ensaios foram realizados em triplicata, a fim de minimizar a margem de erros dos resultados, utilizando um foto-reator munido de três lâmpadas UV-C Phillips de 30 W de potência cada, fixadas na parte superior do foto-reator. Os ensaios foram realizados no LAPECA/CCT/UEPB.

#### 4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As análises foram caracterizadas 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. Foram feitas análises difração de raios X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), do ultravioleta-visível (UV-VIS) e Raman (TORRES, 2017).

##### **4.5.1. Difração De Raio-X**

Com o intuito de avaliarmos as fases cristalinas formadas, bem como a organização do material a longo alcance, a análise de difração das amostras foi realizada. As amostras foram analisadas em Difratorômetro de raios X (DRX), 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  $2\theta = 10-90^\circ$ . A largura e meia altura (FWHM) foi calculado pelo programa PEAKFIT (TORRES, 2017).

#### 4.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do Infravermelho se faz presente para verificar os modos vibracionais. 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 665-245  $\text{cm}^{-1}$  (TORRES, 2017).

#### 4.5.3 Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito

Para a análise de Largura a meia altura foi calculado o tamanho médio do cristalito para o pico de maior intensidade, referente ao plano de difração (2 0 0), utilizando o padrão de quartzo e a equação de Scherrer como mostra a equação 2 e 3 (TORRES,2017).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

D= tamanho médio do cristalito;

$\lambda$ = comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\text{CuK}\alpha$ ;

$\theta$ = Ângulo de difração

$\beta$ = largura a meia altura do pico de difração, considerando a equação 3:

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad \text{Equação 3}$$

#### 4.5.6 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

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 665 a 290 nm para o corante azul de metileno (TORRES,2017).

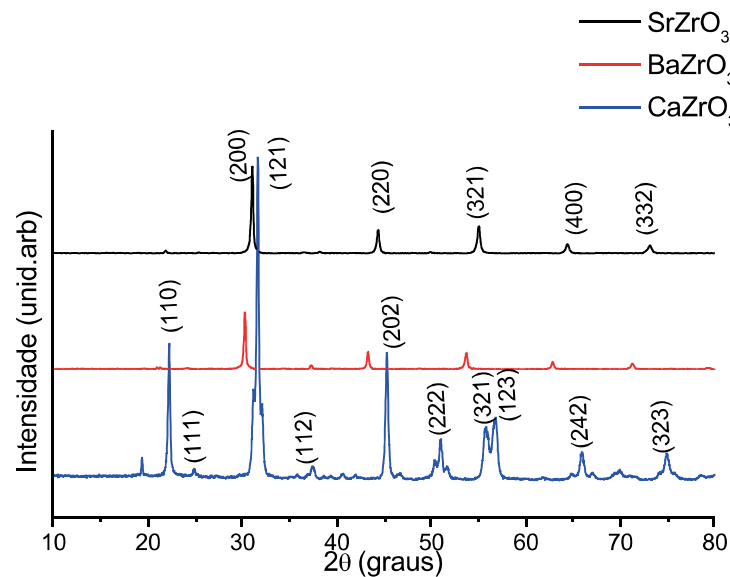
## 5 RESULTADOS E DISCURSÕES

A evolução das amostras no sistema  $MZrO_3$  ( $M= Ca^{+2}, Sr^{+2}$  e  $Ba^{+2}$ ) foram acompanhadas por difração de raios X tendo como avaliar o comportamento estrutural das amostras a longo alcance e espectroscopia Raman. Os padrões de raio X obtidos foram apurados com o método Rietveld. Para identificar a presença de defeitos e morfologia das amostras, foram utilizadas a espectros Raman e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.

### 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

Os óxidos de  $BaZrO_3$ ,  $CaZrO_3$  e  $SrZrO_3$  foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores polimérica  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por duas 2 horas, conforme os padrões e fichas cristalográfica ICDD 35-0790 ( $CaZrO_3$ ) e ICDD 00-044-0161 ( $SrZrO_3$ ) e ICDD 00-006-0399 ( $BaZrO_3$ ), dentro do seu limite de detecção. Como mostra no gráfico 1.

**GRÁFICO 1.** Os resultados dos padrões de DRX do sistema  $MZrO_3$  ( $M= Ca^{+2}, Sr^{+2}$  e  $Ba^{+2}$ ) calcinado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.



**FONTE:** Própria Autoria, (2018)

As amostras apresentaram picos intensos e bem definidos. Podemos observar um deslocamento para menores valores de teta para as amostras de  $BaZrO_3$  e  $SrZrO_3$ , indicando maior grau de simetria destas amostras a longo alcance, como previsto pela literatura. Por outro lado, o  $CaZrO_3$  apresenta deslocamento para maiores valores de teta, este comportamento corrobora com o citado no trabalho de Tarrida *et al.*, (2009), o qual foi evidenciado maior grau de distorção e inclinação da Perovskita ortorrômbica contendo  $Ca^{2+}$ .

Afim de melhor avaliarmos a qualidade cristalina do material, realizamos o cálculo de largura a meia altura (do inglês FWHM) e Tamanho de cristalito (TC) a partir dos padrões de DRX. Dessa forma, foi possível calcular a partir do pico de maior intensidade evidenciados a 30° (graus) a largura e meia altura correspondente a cada material. Onde os picos de maior intensidade foram de 121 para o  $\text{CaZrO}_3$  e 200 para o  $\text{SrZrO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$ . Através do cálculo valores foram obtidos para cada amostra conforme são apresentados na Tabela 2.

**TABELA 2.** Valores de FWHM e Tamanho de cristalito calculados a partir dos padrões de DRX das amostras.

Amostras	FWHM (graus)	Tamanho de Cristalito(nm)
$\text{CaZrO}_3$	0.31	29,30
$\text{SrZrO}_3$	0.24	40,82
$\text{BaZrO}_3$	0.18	66.31

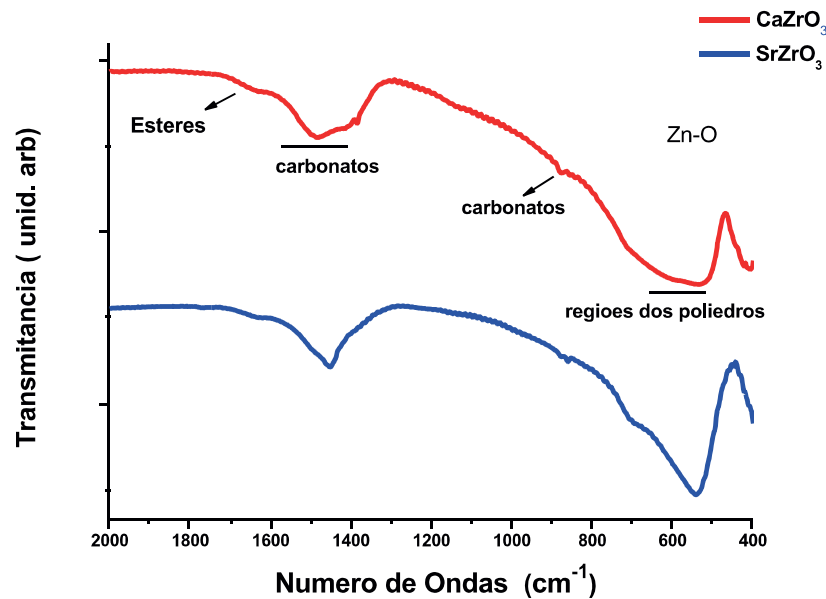
**FONTE:** Própria Aatoria, (2018)

Podemos observar através dos valores apresentados na Tabela 2 uma diminuição nos valores de FWHM a medida que se aumenta o tamanho do cátion no sistema  $\text{MZrO}_3$ , ou seja diminui do  $\text{Ca}^{2+}$  para  $\text{Ba}^{2+}$ . Por outro lado, os valores de TC tende a aumentar com o tamanho do cátion A na estrutura. O que pode estar relacionado com a diminuição da área superficial devido ao aumento do TC. Pois quanto menor o tamanho do Cristalito mais irá propiciar a ter maior área superficial, onde o  $\text{CaZrO}_3$  provavelmente ele poderá apresentar um melhor resultado na remoção desses efluentes.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção do infravermelho para as amostras dos sistemas  $\text{MZrO}_3$  (M=  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Sr}^{+2}$ ) são apresentados no Gráfico 2 a seguir.

**GRÁFICO 2.** Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras:  $MZrO_3$  ( $M=Ca^{+2}$  e  $Sr^{+2}$ ) calcinados a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.



**FONTE:** Própria Autoria (2018).

Devido a técnica de Infravermelho ser uma técnica mais sensível, foi possível observar experimentalmente fases correspondentes a carbonatos entre o comprimento de onda de  $1440$  a  $820\text{ cm}^{-1}$ . Já nas regiões dos poliedros entre  $640$  a  $415\text{ cm}^{-1}$  observamos então, uma maior organização na simetria para o  $SrZrO_3$  com comparado ao  $CaZrO_3$ .

Contudo, quando comparado os resultados experimentais com a literatura, foi visto bandas de carbonatos bem próximos aos números de ondas, Segundo Oliveira, (2013) Para as análises de infra-vermelho do  $SrZrO_3$  calcinado a  $700^\circ\text{C}$ , apresentaram bandas na região de  $1440$ ,  $1040$  e  $845\text{ cm}^{-1}$ , podendo ser observado bandas específicas referentes a presença de carbonatos. Bandas em torno de  $650$  a  $420\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas a região dos poliedros (NAKAMOTO, 1986).

Segundo Oliveira *et al.*, (2013), bandas associadas ao metal/oxigênio são encontradas entre  $780$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . Indicando nos respectivos comportamentos estruturais a presença de regiões de ordem e desordem estrutural a curto alcance, isto é, diferenças nas 41 estruturas cristalinas das perovskitas ou na simetria do octaedro, indicando a presença de octaedros simétricos e assimétricos. Vibrações relacionada ao estiramento Zr-O podem ser encontradas nas regiões de  $648$ -  $415\text{ cm}^{-1}$ , tendo em vista que, quando houve a substituição do cátion “A” metálico no sítio octaedro percebeu-se uma maior intensidade dos matérias (PAES, 2016).



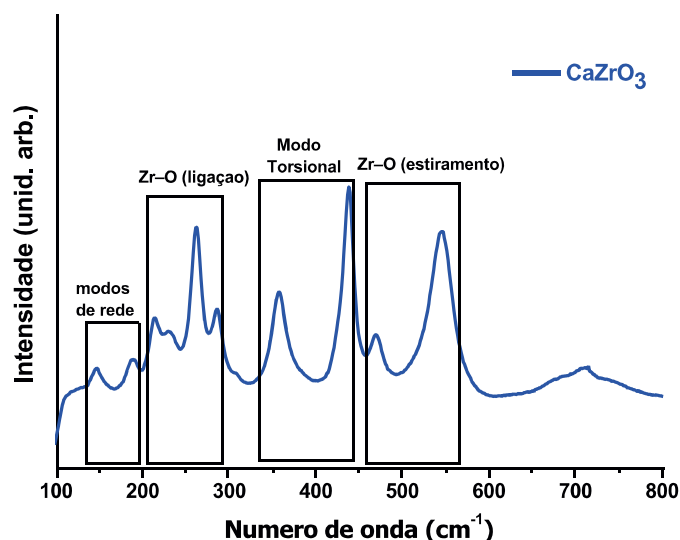
### 5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Frequências Raman observadas para o  $\text{CaZrO}_3$ , apresentou modos vibracionais a longo alcance que geralmente são encontrados em Perovskitas ortorrômicas. Segundo André, (2013)  $147 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado as vibrações de flexão de rede  $\text{Ca-ZrO}_3$ ; em  $195, 212, 227, 237, 261, 285 \text{ cm}^{-1}$  são relacionados a vibrações de ligação  $\text{Zr-O}$ , outros modos também reportados aparecem nas regiões  $357, 438, \text{ cm}^{-1}$  e  $471, 544, \text{ cm}^{-1}$  referente a vibrações torcional e estiramento  $\text{Zr-O}_3$  e  $\text{Zr-O}$ .

Segundo Orera *et al.*, (1998)  $145 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado a vibrações de flexão de rede  $\text{Ca-ZrO}_3$ ; em  $190, 212, 227, 234, 262.5, 286.5 \text{ cm}^{-1}$  relacionados a vibrações de ligação  $\text{Zr-O}$ , outros modos também reportados aparecem nas regiões  $305, 358, 418, 439 \text{ cm}^{-1}$  e  $469, 543$  e  $547 \text{ cm}^{-1}$  referente a vibrações torcional e estiramento  $\text{Zr-O}_3$  e  $\text{Zr-O}$ .

As medidas de espectroscopia Raman é uma sonda sensível para detectar e entender a ordem a curto e médio alcance da simetria dos matérias obtidos foram apresentadas no gráfico 3 a seguir.

**GRÁFICO 3.** Espectro Raman para o sistema  $\text{MZrO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{+2}$ ) calcinados a  $700 \text{ °C}$  por 2 horas.

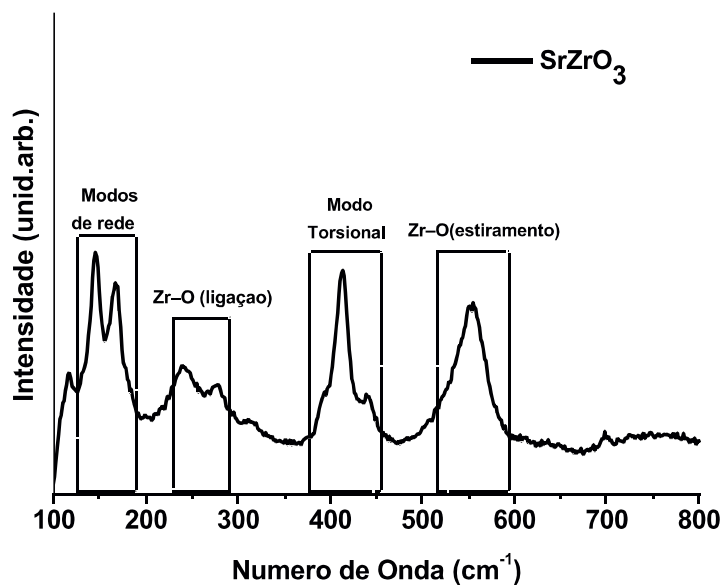


**FONTE:** Própria Autoria (2018).

Com base no Gráfico 3, para as análises de  $\text{CaZrO}_3$  foi observado, vibrações aproximadas das mesmas no aporte anterior da literatura descrita. Sendo que, apresentou

vibrações a longo alcance que geralmente são encontradas em perovskitas ortorrômbicas a  $148\text{ cm}^{-1}$  é relacionado as vibrações de flexão de rede  $\text{Ca-ZrO}_3$ ; em  $196, 213, 228, 238, 261, 286\text{ cm}^{-1}$  são relacionados a vibrações de ligação  $\text{Zr-O}$ , sendo que, outros modos também são reportados nas regiões  $354, 439, \text{cm}^{-1}$  e  $472, 534, \text{cm}^{-1}$  característicos de vibrações torcional e estiramento  $\text{Zr-O}_3$ .

**GRÁFICO 4.** Espectro Raman para o sistema  $\text{MZrO}_3$  ( $\text{M} = \text{Sr}^{+2}$ ) calcinados a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.



**FONTE:** Própria Autoria (2018)

Pode-se observar no Gráfico 4, o  $\text{SrZrO}_3$  conforme Tarrida *et al.*, (2009), modos vibracionais podem ser encontrados em Perovskitas ortorrômbicas:  $95, 109, \text{cm}^{-1}$  relacionados a vibrações de rede  $\text{Sr-ZrO}_3$ ; em  $146, 169\text{ cm}^{-1}$  relacionados a vibrações de ligação  $\text{O-Zr-O}$ , outros modos também reportados aparecem nas regiões  $239, 279, 316, 395, 415\text{ cm}^{-1}$  e  $316, 358, 478, 554\text{ cm}^{-1}$  referente a vibrações torcional e estiramento  $\text{Zr-O}_3$  e  $\text{Zr-O}$ .

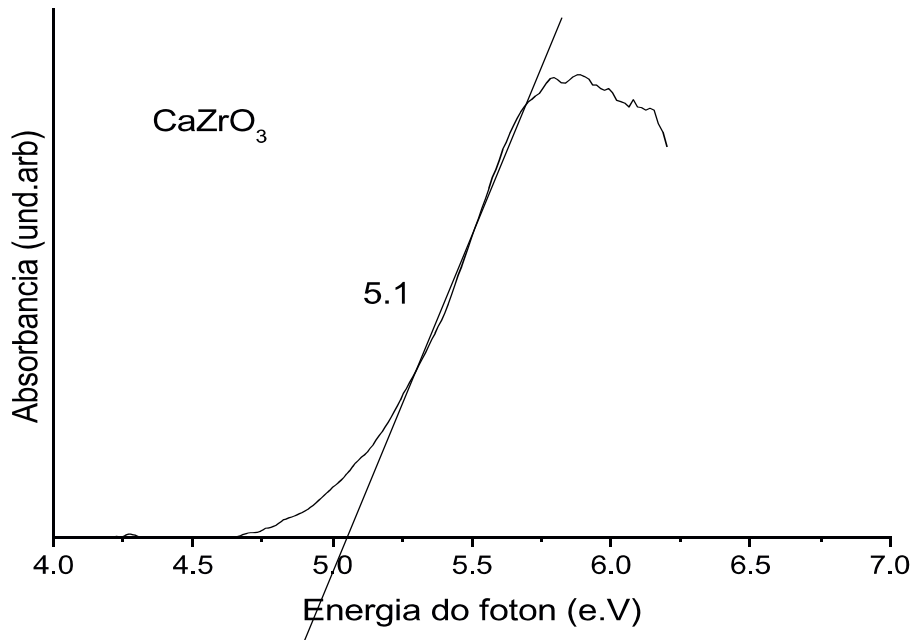
As perovskitas ortorrômbicas apresentam 24 modos ativos no Raman, mas nem todos são observados, pois pode haver sobreposição de alguns modos previstos ou baixa 42 polarizabilidade das ligações químicas, como previamente sugerido (TARRIDA *et al.*, 2009; ZHENG, 2003). Portanto, ressalta-se que os resultados Raman para as amostras puras  $\text{SrZrO}_3$  e  $\text{CaZrO}_3$  apresentam modos ativos típico de perovskitas ortorrômbicas (TARRIDA *et al.*, 2009 e ZANG *et al.*, 2007). Os espectros Raman das amostras apresentam uma mudança do perfil, especialmente na região entre  $147$  a  $180\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas com o modo vibracional de rede,

mudança essa pode estar relacionada à presença de carbonatos (TARRIDA *et al.*, 2009). Contudo, foi possível evidenciar que a perovskita  $\text{CaZrO}_3$  apresentou maior número de modos vibracionais ativos no Raman, indicando maior grau de distorção na estrutura ortorrômbica pertencente a perovskita da amostra quando comparado com o  $\text{SrZrO}_3$ , o que pode estar relacionado com o menor tamanho do cátion e caráter covalente das ligações envolvidas. Os resultados também corroboram com os dados do DRX.

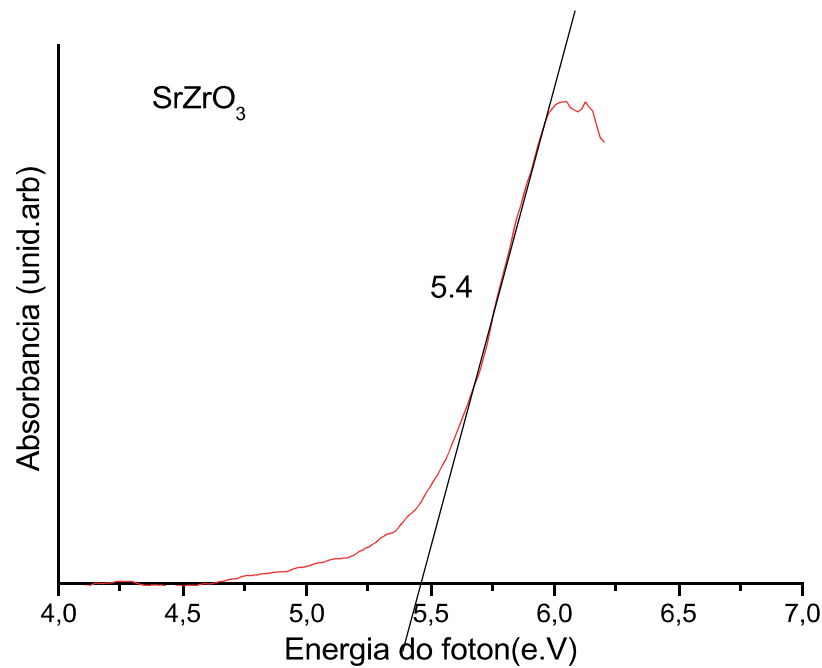
#### 5.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

Os valores de energia do band gap, foram obtidos a partir dos espectros UV-Vis foram na faixa de 5.1 a 5,4 eV. Esse comportamento pode estar relacionado aos graus de distorção, que pode afetar a estrutura da banda dos materiais em relação a estrutura mais distorcida,  $\text{CaZrO}_3$ . Os espectros são apresentados na Gráfico 5.

**GRÁFICO 5.** Espectros de absorção do UV-Vis dos óxidos  $\text{MZrO}_3$ .



**FONTE:** Própria autoria, (2018)



**FONTE:** Própria autoria, (2018)

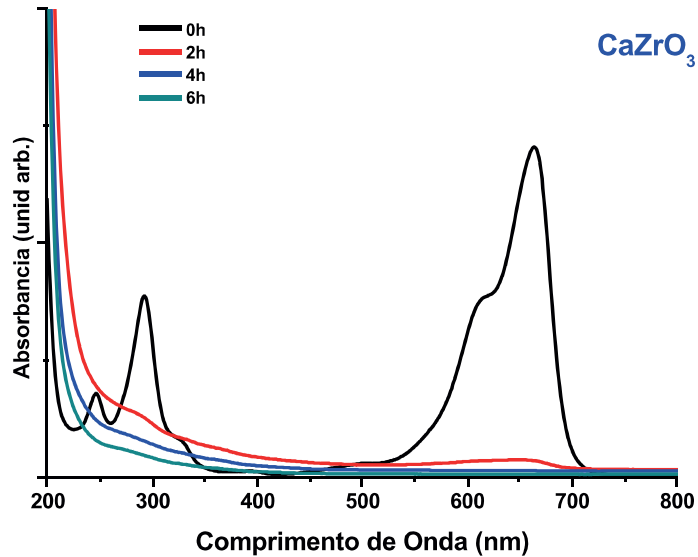
Os valores de band gap calculados indicam que ambas amostras apresentam faixa de gap maiores que os observados pela literatura para o CaZrO<sub>3</sub> e SrZrO<sub>3</sub> (4.1 e 4.9, respectivamente) valores teóricos e próximo da lâmpada (4.9) utilizada nos ensaios fotocatalíticos, os serão apresentados a seguir.

### 5.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os ensaios realizados evidenciam a absorção do UV-vis do corante Azul de metileno, apresentam banda de absorção máxima em 662 nm. Como apresentado nos gráficos 6 e 7.

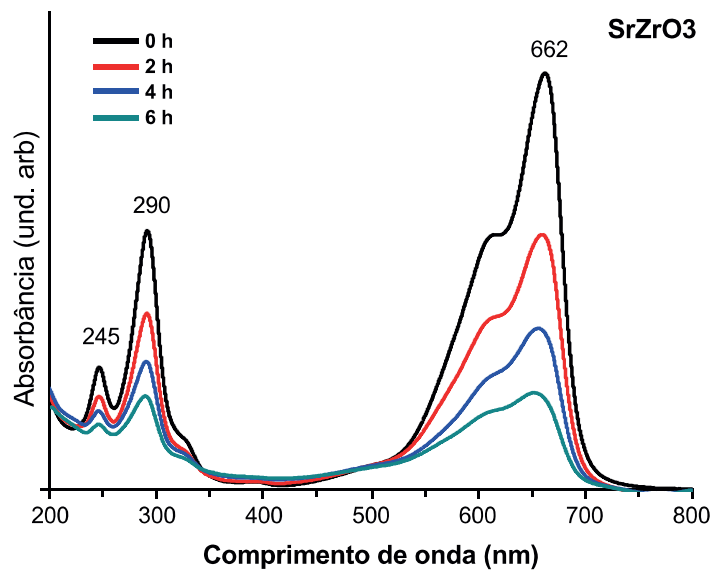
Nos Gráficos (6 e 7), são apresentados as bandas de absorção da solução do corante com catalisadores com monitoramento de tempo reacional de 2, 4 e 6 horas na região do visível a 662 nm (relacionada com a cor), correspondente ao grupo cromóforo do corante (ligação dimetilamino), enquanto na região do UV, os picos presentes em 245 e 290 nm são atribuídos aos anéis benzeno da molécula do AM.

**GRÁFICO 6.** Espectros de absorção da solução de Azul de metileno monitoradas com a presença do  $\text{CaZrO}_3$ .



FONTE: Própria Autoria (2018).

**GRÁFICO 7.** Espectros de absorção da solução de Azul de metileno monitoradas com a presença do  $\text{SrZrO}_3$ .



FONTE: Própria Autoria (2018).

De acordo com o monitoramento do espectro de absorção UV-Vis durante 6 horas, demonstrou uma redução significativa dos picos de absorção relativos ao comprimento de onda de 662 nm referente ao grupo cromóforos do corante, evidenciando a ação do •OH na clivagem das ligações destes agrupamentos em ambos os catalisadores utilizados. Demonstrando a eficiência do CaZrO<sub>3</sub> da degradação do efluente e assim, corroborando com os resultados de DRX, Ramam e Infravermelho descritos anteriormente. Para melhor avaliarmos esses resultados, foi feito o cálculo percentual de ambos os materiais de CaZrO<sub>3</sub> e SrZrO<sub>3</sub> conforme apresentado na Tabela 3.

**TABELA 3.** Porcentagem (%) de degradação e descoloração do CaZrO<sub>3</sub> e SrZrO<sub>3</sub>.

Azul de metileno (AM)						
Porcentagem (%)						
Tempo de exposição a luz	CaZrO <sub>3</sub> (%)			SrZrO <sub>3</sub> (%)		
	662 (nm)	245 (nm)	290 (nm)	662 (nm)	245 (nm)	290(nm)
00:00:00	0	0	0	0	0	0
02:00:00	95,03	0	66,14	39,59	23,26	31,52
04:00:00	98,01	29,94	79,52	62,97	34,52	49,99
06:00:00	99,14	54,8	87,4	78,64	45,59	63,42

**FONTE:** Própria Autoria (2018)

Com base nos resultados citados na tabela 3, os semicondutores CaZrO<sub>3</sub> e SrZrO<sub>3</sub> foram eficientes na descoloração e degradação do AM, com elevada eficiência na remoção de coloração do mesmo. Visto que, apresentou remoções em ordem de 99,14 % e 78,64 %, respectivamente. Observa-se os resultados, para o catalisador CaZrO<sub>3</sub> no pico 662 nm descoloriu 99,14 % e nos comprimentos de ondas 245 nm 54,8 % e 290 nm 87,4 %, já para o catalisador SrZrO<sub>3</sub>, o pico 662 nm descoloriu 78,64 % e degradou nos comprimentos de onda 245 nm 45,59 % e 290 nm 63,42 % na região dos anéis aromáticos para o azul de metileno após 6 horas durante o processo fotocatalítico. Desta forma, pode-se dizer que o CaZrO<sub>3</sub> possui elevado potencial para fotodegradação do corante Azul de metileno que o SrZrO<sub>3</sub>.

## 6 CONCLUSÃO

Os óxidos  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  e  $\text{BaZrO}_3$  foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores polimérico a  $700^\circ\text{C}$  por 2 horas. As fases foram confirmadas pelos padrões de DRX, onde podemos observar um deslocamento dos picos para ângulos maiores de teta para  $\text{CaZrO}_3$ , enquanto que para as demais amostras o deslocamento ocorreu para menores ângulos, o que pode estar relacionado com o tamanho dos cátions. Os valores de FWHM e TC calculados a partir dos padrões de DRX, evidenciaram menores valores de FWHM para as amostras contendo  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  e um aumento no TC em função do aumento do tamanho do cátion M na estrutura  $\text{MZrO}_3$ . Os espectros Raman mostraram um aumento do número de modos vibracionais para as amostras contendo  $\text{Ca}^{+2}$ , indicando um menor grau de simetria para a estrutura ortorrômbica. Os valores de band gap, obtidos a partir dos espectros de absorção de UV-Vis, foram 5,1 a 5,4 eV para amostra de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Zr}^{2+}$ . Esse comportamento pode estar relacionado aos graus de distorção, que pode afetar a estrutura da banda dos materiais. Quanto aos testes fotocatalíticos, foi avaliada a influência dos sítios “M” no sistema  $\text{MZrO}_3$  dessas matérias usadas como catalisadores na degradação do corante Azul de Metileno, visto que, o catalisador  $\text{CaZrO}_3$  no pico 662 nm descoloriu 99,14 % e nos comprimentos de ondas 245 nm 54,8 % e 290 nm 87,4 %, já para o catalisador  $\text{SrZrO}_3$ , o pico 662 nm descoloriu 78,64 % e degradou nos comprimentos de onda 245 nm 45,59 % e 290 nm 63,42 % para o azul de metileno após 6 horas durante o processo fotocatalítico. Contudo, as amostras apresentaram excelente potencial para aplicação em fotocatalise heterogênea. Destacando o  $\text{CaZrO}_3$  com uma melhor performance.

## REFERÊNCIAS

ABIQUIM- **“Corantes e pigmentos.”**, Associação Brasileira de Indústria Química 2012.

ALMEIDA, E. J. R., DILARRI, G., CORSO, C. R., **“A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes.”**, Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro – SP, 2016. Disponível em < [http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-\(83\)3322.3222 contato@conapesc.com.br www.conapesc.com.br industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis tratamentospara-os-seus-efluentes.pdf](http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-(83)3322.3222 contato@conapesc.com.br www.conapesc.com.br industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis tratamentospara-os-seus-efluentes.pdf) > Acesso em 22 de maio de 2018.

ALVARENGA L. D., **“Síntese e caracterização de catiões dopado com  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ”**, UFGC, 2013.

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

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

ANDRÉ , **“Zirconato de Cálcio: um estudo para aplicação como sensor de umidade relativa”**, UFSC-SP, p.38, 2013

ANTUNES, I.; BRANDÃO, A.; FIGUEIREDO, F. M.; FRADE, J. R.; GRÁCIO, J.; FAGG, D. P.; J. Solid State Chem., 182, 2149, 2009.

ARAUJO K. S.; MALPASS G. R. P.; URIAS P. M.; CUNHA P. C. R. **“Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais”**, V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Belo Horizonte/MG, UFTM, 2014 –Disponível em: <http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/II-033.pdf> - Acesso em: 29 de junho de 2018.

ARAUJO K. S.; ANTONIELLI R. ; GAYDECZKA B. ; GRANATO A. C.; MALPASS G. R. P.; **“ Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais”**, Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), MG, p 389, 2016.



ARAÚJO, R. N.; GUIMARÃES, J. R. ; FARIA, S. D. M. **“Degradação do corante Azul reativo 19 por UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.”**, In: I Encontro sobre aplicações ambientais de 65 processos oxidativos avançados, 2001, Águas de São Pedro. Livro de Resumos do I EPOA, v. 1. p. 37, 2001.

ARSLAN, GULSEN; YAZICI, BIRGUL; ERBIL, MMEHMET; **“The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol.”**, Journal of Hazardous Materials, v.124, p. 37-43, set. 2005.

BAFANA, A.; DEVI, S.; CHAKRABARTI, T., **“Azo dyes: past, present and the future.”**, Environmental Reviews, Ottawa, v. 19, p. 350-370, 28 set. 2011.

CALLISTER, W. D. **“Materials Science and engineering: an introduction.”**, 7<sup>o</sup> edition. John Wiley & Sons, 2007.

BABINO R. O., **“Remoção do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea com radiação uv artificial e dióxido de titânio (tio<sub>2</sub>) como catalisador”**, U.T.F.P., 2013.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. **“Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An update review. Applied Catalysis B: Environmenta”**, v. 166-167, p. 203-643, 2015.

BURKINSHAW, S., SALIHU, G. **“The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric.”**, Dyes and Pigments, v.99, p. 548-560, 2013.

CARVALHO P. C. T., **“Despoluição de recursos hídricos o caso da baía da guanabara”**, UFJF, p. 17.2013

CATANHO, M.; MALPASS, G.,R., P.; MOTHEO, A. J., **“Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis.”**, Química Nova, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CERVANTES, T.N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H., **“Estudo da fotocatalise heterogênea sobre ti/tio<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos.”** Química Nova, Vol. 32, No. 9, 2423-2428, 2009

COSTA, F. A. P.; REIS, E. M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J., **“Bleaching and photodegradation of textile dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and solar or ultraviolet radiation.”** Solar Energy, v. 77, p. 29 – 35, 2004.

DANIEL, L. A. “**Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. In.; Métodos alternativos de desinfecção da água. PROSAB.**” São Paulo: Rima, 2001.

DI PAOLA, A.; GARCÍA, L E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. “**A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. Journal of Hazardous Materials**”, v. 211-212, p. 3- 29, 2013.

DUDEK,.; DROZDDZ-CIESLA, E. “**Some observations on synthesis and electrolytic properties of nonstoichiometric calcium zirconate.**”, Journal of Alloys and Compounds, v. 475, n. 1, p. 846-854, 2009. ISSN 0925-8388.

ERB, E. WALKER, R. FLÜKIGER, “**Physica C**” 258, 9 ,1996

FLORENCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. **A brief explanation about environmental licenses in Brazil.** The Nexus – American Chemical Society, 2014.

FREIRE, RENATO S; MARTINS, TEREZA S.; HEWER, THIAGO L. R., “**Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais.** Química Nova, v. 30, n. 8”, 2007.

GARCIA, J. C.; SILVA, A ; NOZAKI, J ; SOUZA, N . “**Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide.**”, Solar Energy, p. 01, 2008.

GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. “**Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms.**”, International Journal of Environmental Science and Technology, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M.V.B., “**Corantes têxteis.**”, Química Nova, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUO, ZHONGLU *et al.* “**Band gap engineering in huge-gap semiconductor SrZrO<sub>3</sub> for visiblelight photocatalysis.**”, International Journal of Hydrogen Energy”, v. 39, p. 2042-2048, Fev. 2014.

HAILE, S. M.; RYU, K. H. “**Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> solid solutions.**”, Solid State Ionics, v. 125, p. 355, 1999.

HIBINO, T.; MIZUTANI, K.; YAJIMA, T.; IWAHARA, H. “**Evaluation of proton conductivity in SrCeO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> by temperature programmed desorption method.**” Solid State Ion., 57, 303–306, 1992.

HOU, Z. F. “**Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic CaZrO<sub>3</sub>. Physica B: Condensed Matter**”, v 403, n. 17, p. 2624-2628, ISSN 0921-4526, 2008.

HWANG, S. C.; CHOI, G. M. “**The effect of cation nonstoichiometry on the electrical conductivity of acceptordoped CaZrO<sub>3</sub>.**”, Solid State Ionics, v. 177. N. 35, p. 3099-3103, ISSN 0167-2738, 2006.

IBIAPINO, A. L. *et al.* “**Síntese e caracterização de CaZrO<sub>3</sub> e BaZrO<sub>3</sub> nanoestruturados.**” ISSN 0100-4042, 2013.

IRVINE, J. T. S.; AZAD, A. K. “**Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites Ba(Ce,Zr)<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>.**”, Solid State Ionics, v. 178, p. 635, 2007

JUNIOR, P.; THONGTEM, S.; THONGTEM, “**T. Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO<sub>3</sub> produced by a cyclic microwave radiation.**”, Superlattices and Microstructures, v.57, p. 1- 10, 2017.

JUNPLOY, P.; THONGTEM, S.; THONGTEM, “**T. Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO<sub>3</sub> produced by a cyclic microwave radiation.**”, Superlattices and Microstructures, v.57, p. 1- 10, 2013.

JÚNIOR, M. L. D., “**incorporação de lodo têxtil em blocos cerâmicos**”, UTFP, 2013

KASIRI, M.B.; ALEBOYEH, H.; ALEBOYEH, A. “**Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst.**”, Appl. Catal. B Environ.v. 84, p. 9–15, 2008.

KOCHETOVA, N.; ANIMITSA, I.; MEDVEDEV, D.; DEMIN, A.; TSIKARAS, P. “**Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications.**”, RSC Adv., 6, 73222–73268, 2016

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N., “*Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.*”, Química Nova, v.25, p.78-82, 2002.

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

KREUER, K.D. “*Proton-Conducting Oxides.*”, Ann. Rev. Mater. Res., 33, 333–359. 2003.

KREUER, K.D. “*Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides.*”, Solid State Ion.,125, 285–302, 1997.

KOOPMANS, H. J. A.; VAN DE VELDE, G. M. H.; GELLINGS, P. J. “*Power neutron diffraction study of the perovskites CaTiO<sub>3</sub> and CaZrO<sub>3</sub>.*”, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, v. 39, n. 10, p. 1323-1325, 1983.

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

LEITE, E. R.; SOUSA, C. M. G.; Longo, E.; Varela, J. A. “*Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition.*” Ceramis International, v. 21, p. 143, 1995.

LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; MASTELARO, V. “*Amorphous lead titanate: A new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature.*”, Advanced Materials for Optics and Electronics, v. 10, n. 6, p. 235-240, 2000.

LIU, Q.; LI, H.; FAN, L; “*Epitaxial BiFe<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> thin films on transparent La<sub>0.07</sub>Ba<sub>0.93</sub>SnO<sub>3</sub> electrodes.*” Journal Alloys and Compounds”, v. 581, p. 479–483, 2013.

LONGO, V. M. et al. “*Hierarchical assembly of CaMoO<sub>4</sub> Nanooctahedrons and their photoluminescence properties.*”, The Journal of Physical Chemistry C, v. 115, n. 13, p. 5207-5213, 2011. ISSN 1932-7447.

LU, J.; WANG, L. “*Chemical stability of doped BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> solid solutions in different atmospheres.*” Journal of Rare Earths, v. 26, p. 505, 2008.

MAZZO T. M. “*Propriedade fotoluminescente dos materiais cati<sub>o</sub>3 e ca<sub>1</sub>-xeuxtio<sub>3</sub>*” UNESP -2011

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em -Acesso em 22 dez. 2013.

MARTINS, M. L.; SILVA, C.E.; NETO MOITA, J.M.; LIMA, S.A.; MOREIRA, R. F.P. M., **“Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC.”**, Eng Sanit Ambient, v.16, n.3, p.261-270, 2011.

MALAVASI, L.; FISHER, C.A.; ISLAM, M.S., **“Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: Structural and mechanistic features. Chem.”**, Soc. Rev., 394370–4387, 2010.

MENDEZ- GONZALEZ, Y. *et al.* **“Local-site cation ordering of Eu 3+ ion in doped PbTiO<sub>3</sub>”**, Physica B: Condense Matter”, v. 434, p. 171-176, 2014. ISSN 0921-4526.

M. P. PECHINI, **“Method of Preparing Lead and Alkaline - Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same For a Capacitor.”**, US Patent N. 3.330.697,11 July, 1967.

MIZOGUCHI, H.; ENG, H.W. WOODWARD, P.M. **“Probing the electronic structures of ternary perovskite and pyrochlore oxides containing Sn(4+) or Sb(5+). Inorg Chem”**, v.43, p. 667-1680, 2004.

MOTTA, F.V., **Estrutura e Propriedade Fotoluminescente Titanato de Bário e Cálcio obtido pelo Método de Polimerização de Complexos (MPC)**, in Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos.: São Carlos. 88p, 2008.

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

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

NOGUEIRA, RAQUEL. F. P.; JARDIM, WILSON. F. A **“Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental.”**, Química Nova, Campinas, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, A. L. M.; SILVA, M.R. S.; SALES, H.; LONGO, E.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G., **“Effect of the composition on the thermal behaviour of the**

*SrSn1-xTixO3 precursor prepared by the polymeric precursor method.*”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 114, p. 565-572, 2013.

OLIVEIRA, A.P. M.; SARON, A. “**Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno.**”, São Paulo: Centro Universitário Senac, v.4, n.2, 2014.

O’NEILL, P. Environmental Chemistry. 1. Ed. Londres; George Allen & Uniwin Ltd, 232p., 1985.

ORERA, V. M., et al., “**Vibrational spectroscopy of CaZrO3 single crystals**”. Journal of Physics-Condensed Matter, 10(33): 7501,1998.

PAES G. S. L., “**Aplicação do sistema SrZrxSn-xO3 na degradação do corante remazol vermelh.**”, UEPB, 2016.

PASSOS, J. A. L.; PEREIRA, F. A.; TOMICH, S., “**Water Sci. Tech**”, 29, 105, 1994.

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

PENÃ, M. A.; FIERRO, J. L. G. “**Chemical structures and performance of perovskite oxides.** Chem. Rev, v.7, p.1981-2017, 2001.

PHAIR, J.W.; BADWAL, S.P.S., “**Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation.**”, Sci. Technol. Adv. Mater., 7, 792–805, 2016

RAWAT, DEEPAK E MISHRA, VANDANA E SHARMA, RADHEY SHYAM. “**Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. Chemosphere**”, v. 155, p. 591–605, Jul 2016.

RICOTE, S.; BONANOS, N.; MARCO DE LUCAS, M. C.; CABOCHE, G. “**Structural and conductivity of the proton conductor BaCe(0.9-x)ZrxY0.1O(3-δ) at intermediates temperatures.**”, Journal of Power Sources, 2009.

RICE, P. M. et al. “**Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering.**” 1997  
FERREIRA-LEITÃO V. S., et al. Dyes and Pigments 74, 1 (2007), 230-236.

RODRIGUES, L. S. “*Fotoeletrocatalise do Corante Reactive Blue*”, Universidade Federal Fluminense, Instituto de Ciências Exatas Química Bacharelado, 2014.

SAŽINAS, R.; BERNUY-LÓPEZ, C.; EINARSRUD, M.-A.; GRANDE, T., “*Effect of CO<sub>2</sub> exposure on the chemical stability and mechanical properties of BaZrO<sub>3</sub> -ceramics. J. Am. Ceram.*”, Soc., 99, 3685–3695, 2016.

SEIFFERT, M. E. B. “*Gestão ambiental: instrumentos, esferas de ação e educação ambiental.*”, São Paulo: Atlas, 2010.

SIM H.; CHEONG S. W.; KIM B. G. “*Octahedral tilting-induced ferroelectricity in A<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>/A<sub>2</sub>'SnO<sub>3</sub> superlattices (A,A'=Ca, Sr, and Ba).*”, Physical review B, v. 88, 2013.

SILVA, T. G. D.; “*Síntese e caracterização do zirconato de cálcio (CaZrO<sub>3</sub>).*”, 2018. 58f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018

STOCH, P. *et al.* “*Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO<sub>3</sub>.*”, Journal of the European Ceramic Society, v. 32, n. 3, p. 665-670, 2012. ISSN 0955-2219.

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. O, CONCEIÇÃO, F. T. DA. “*Adsorção do corante Reativo Azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio.*” Química Nova, v.36, n.5, 2013, São Paulo, 2013.

SOUZA, E.C.C.; MUCCILLO, R., “*Properties and applications of perovskite proton conductors.*” Mater. Res., 13, 385–394,2010.

SKOOG, WEST, HOLLER, “*Fundamentals of Analytical Chemistry 7th edition*”, Saunders College Publishing. (1996).

SURI, ROMINDER. P. S.; LIU, JUNBIAO.; HAND, DAVID. W.; CRITTENDEN, JOHN. C.; PERRAM, DAVID. L.; MULLINS, MICHAEL. E. “*Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water.*” Water environmental research, v.65, n.5, p.665-673, jul./aug. 1993.

SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S.; CARMALIN-SOPHIA, A.; PACHHADE, K.; SUBRAHMANYAM, Y.V.; “*Chemosphere*”, 50, 619,2003.

TANG, W.Z.; “*An, h. Uv/tio 2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions.*” *Chemosphere*, v. 31, p. 4157-4170, 1995.

TARRIDA, M. LARGUEM, H. MADON M. ***Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO<sub>3</sub> and Ca(Sn,Zr)O<sub>3</sub> perovskite compounds.*** *Phys Chem Miner*, n. 36 4, p. 403–413, 2009.

TERAN F., “***Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro***”, UFSM, REMOA v.14, n.3, mai-ago., p.3316-3325 2014.

TORRES C. S. ***Influência da temperatura de cristalização do nio na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel, UEPB, 2018.***

UBALDINI, V; BUSCAGLIA; C. ULIANA; G. COSTA; M. FERRETTI; J. AM. ***Ceram. Soc.*** 86, 1,19, 2003.

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

YANG, X., WANG Y., YAN, H., CHEN Y. “***Effects of epitaxial strains on spontaneous polarizations and band gaps of alkaline-earth-metal oxides MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba).***”, *Computational Materials Science*, n.121, p. 61–66, 2016.

ZHANG, W.; TANG, J.; YE, J.; ***Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts.*** *Journal of Materials Research*, v. 22, p. 1859-1871, 2007.

ZHENG, H.; CSETE DE GYORGYFALVA, G. D. C. et al. ***Raman spectroscopy of B-site order– disorder in CaTiO<sub>3</sub>-based microwave ceramics.*** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 2653–2659, 2003.

ZILLE, A.; GORNACKA, B. ; REHOREK, A. ; CAVACO-PAULO, A., “***Degradation of Azo Dyes by *Trametes villosa* Laccase over Long Periods of Oxidative Conditions.*** *Applied and Environmental Microbiology*”, v. 71, p. 6711-6718, 2005.