

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA DE IMPERATRIZ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**SÉRGIO ALVES DE AZEVEDO**

**Óxidos cerâmicos a base de  $\text{SrTiO}_3$  e substituídos com Ferro/Prata –  
Caracterização Estrutural**

Imperatriz

2015

**SÉRGIO ALVES DE AZEVEDO**

**Óxidos cerâmicos a base de  $\text{SrTiO}_3$  e substituídos com Ferro/Prata –  
Caracterização Estrutural**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão para a obtenção do Título de Mestre em Ciências dos Materiais

**Orientadora: Prof. Dr.<sup>a</sup> Marta Célia Dantas Silva**

Imperatriz

2015

Azevedo, Sérgio Alves de

Óxidos cerâmicos a base de  $\text{SrTiO}_3$  e substituídos com Ferro/Prata –  
Caracterização Estrutural / Sérgio Alves de Azevedo – Imperatriz, 2015.

76f. : il.

Orientadora: Prof. Dra. Marta Célia Dantas Silva

Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Pós-graduação em  
Ciências dos Materiais, Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia de  
Imperatriz – Maranhão (CCSST) Unidade Bom Jesus / Universidade Federal  
do Maranhão (UFMA), 2015.

1. Perovskita, 2. Titanato de Estrôncio, 3. Método Pechini. I.  
Título.

CDU 549.5  
A994o

**SÉRGIO ALVES DE AZEVEDO**

**Óxidos cerâmicos a base de SrTiO<sub>3</sub> e substituídos com Ferro/Prata –  
Caracterização Estrutural**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão para a obtenção do Título de Mestre em Ciências dos Materiais

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

*Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marta Célia Dantas Silva (Orientadora)*  
CEAR-UFPB

---

*Prof: Dr. Cléber Cândido da Silva*  
CCSST-UFMA – Membro Interno

---

*Prof: Dr.<sup>a</sup> Márcia Rejane Santos da Silva*  
UFPB-LACOM – Membro Externo

*Dedico esse trabalho a Deus pela sabedoria,  
minha família minha namorada e a todos os meus  
amigos.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida.

Aos meus pais, Izalda Alves da Silva e José Jaime de Azevedo, pelo caráter, apoio e educação repassados.

Aos meus familiares, em especial as minhas irmãs, Suellen e Shirley Alves de Azevedo, as quais são exemplo e base para as minhas conquistas.

À minha orientadora, Prof. Dr.<sup>a</sup> Marta Celia Dantas Silva, pelo apoio, companheirismo, paciência e pelo vasto conhecimento repassado.

À minha namorada Daniela Gomes Cavalcante, pelo companheirismo e amor.

A todos os colegas da Unidade de Preparo e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis e a todos os colegas do mestrado em Ciência dos Materiais.

A todos os docentes do programa de mestrado pela contribuição na minha formação em especial para os professores Dr Alysson Stemacher, Dr<sup>a</sup> Franciana Pedrochi e Dr Adenilson Oliveira dos Santos.

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), em especial para os professores Dr<sup>a</sup> Ieda Maria Garcia dos Santos, Dr Ary da Silva Maia e Dr António Gouveia de Sousa por disponibilizar o laboratório para realizar parte desse trabalho e pelo conhecimento repassado, Dr.<sup>a</sup> Márcia Rejane e ao aluno de Doutorado Alex de Meireles Neris, pela ajuda na síntese. A todos os amigos do LACOM.

À UFMA pela oportunidade de cursar uma pós-graduação a nível de mestrado.

Ao IFMA pelo apoio na finalização do mestrado.

À CAPES pela concessão da bolsa.

## RESUMO

O Titanato de estrôncio,  $\text{SrTiO}_3$  (ST) é um óxido misto do grupo das perovskitas, apresenta estrutura cúbica e um “band gap” de 3,2 eV. Neste estudo, os sistemas  $\text{SrTiO}_3$ (ST),  $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ (STF),  $\text{Sr}_{0,90}\text{Ag}_{0,10}\text{TiO}_3$ (SAT) e  $\text{Sr}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{Ti}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ (SATF) foram sintetizados pelo método Pechini, o mesmo favorece a obtenção de materiais com alta conformidade estequiométrica. Os precursores utilizados foram: isopropóxido de titânio, ácido cítrico, nitrato de estrôncio, nitrato férrico, nitrato de prata e etileno glicol. Para a formação do pó precursor, calcinou-se a resina a 300°C por 1 hora com rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup>. O pó precursor foi caracterizado por TG/DTA. Para a formação dos sistemas calcinados utilizou-se diferentes temperaturas de 400 °C/500 °C/600 °C/700 °C/2h com rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup>. A amostra com composição ST foi calcinada em 550 °C/2h para analisar a formação da fase. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia FTIR, Espectroscopia UV-VIS, Espectroscopia Raman e B.E.T. A amostra STF apresentou um deslocamento do pico DTA de maior intensidade, para temperatura menor, resultando em uma decomposição mais rápida. Os difratogramas de Raios-x comprovam a formação da fase perovskita a partir da temperatura de 600°C, com fase secundária de  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , nas amostras SAT e SATF ocorreu e formação de prata metálica como fase secundária. Os espectros infravermelhos mostram que o material apresenta organização a curto alcance e que apresenta  $\text{SrCO}_3$  como fase secundária. Os espectros Raman apresentam banda de primeira ordem que é característico da fase tetragonal da estrutura ST. As amostras são mesoporosas, as substituições Ti/Fe e Sr/Ag promoveram a redução da área superficial das amostras. A adição de ferro como substituinte promoveu a redução do band gap óptico do ST de 3,21(2) para 2,31(2) na composição STF e 2,16(1) na composição SATF. Pode se concluir que o método é eficiente na síntese das amostras com organização estrutural a curto e longo alcance, utilizando temperaturas de calcinação acima de 600 °C, e que a substituição Ti por Fe promove a redução do “band gap” e da área superficial do ST.

Palavras-chaves: Perovskita, Titanato de Estrôncio, Método Pechini.

## ABSTRACT

Strontium titanate,  $\text{SrTiO}_3$  (ST) is a mixed oxide from the group of perovskites, has a cubic structure and a band gap of 3.2 eV. In this study systems  $\text{SrTiO}_3$ (ST),  $\text{SrTi}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$ (STF),  $\text{Sr}_{0.90}\text{Ag}_{0.10}\text{TiO}_3$ (SAT) and  $\text{Sr}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_3$ (SATF) were synthesized by the Pechini method in which the same, favor the production of nanostructured materials with a high stoichiometric accordingly. The precursors used were titanium isopropoxide, citric acid, strontium nitrate, ferric nitrate, silver nitrate and ethylene glycol. For the formation of the precursor powder, the resin is calcined at 300 °C for 1 hour with a ramp of 10 °C min<sup>-1</sup>. The precursor powder was characterized by TG/DTA. For the formation of calcined systems we used different temperatures of 400 °C / 500 °C/ 600 °C/ 700 °C/ 2h with a ramp of 10 °C min<sup>-1</sup>. The sample composition was calcined in ST 550 °C/ 2h to examine the formation of the phase. The samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) spectroscopy, FTIR, UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy and B.E.T. the sample STF showed a peak shift DTA higher intensity to lower temperature, resulting in a more rapid decomposition. The x-ray diffractograms show the formation of perovskite phase at low temperature of 600 °C with secondary phase  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$ , the SAT and SATF samples occurred and formation of metal pranta as a secondary phase. Infrared spectra show that the material exhibits short-range organization and having  $\text{SrCO}_3$  as a secondary phase. Raman spectra show first order band which is characteristic of tetragonal structure ST. The samples are mesoporous, the substitution Ti / Fe and Sr / Ag promoted the reduction of the surface area of the samples. The addition of iron as a substituent ST caused a reduction of the optical band gap 3.21(2) to 2.31(2) in PBS and 2.16(1) composition in SATF composition. It can be concluded that the method is efficient in the synthesis of structural organization samples with short and long range, using calcination temperatures above 600 °C, and that the substitution by Ti/Fe promotes the reduction of the band gap and the surface area of the ST.

Keywords: Perovskite, Strontium Titanate, Pechini method.

## SUMÁRIO

<b>1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2- OBJETIVO .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>16</b>
<b>3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>17</b>
3.1- ESTRUTURA DA PEROVSKITA .....	17
<b>3.1.1- SrTiO<sub>3</sub> (ST).....</b>	<b>20</b>
3.2- MÉTODO DE OBTENÇÃO DO SrTiO <sub>3</sub> .....	21
<b>3.2.1-Método Pechini .....</b>	<b>22</b>
3.3- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	24
3.3.1- MEDIDAS TÉRMICAS .....	24
3.3.2- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	25
3.3.3- ESPECTROSCOPIA FTIR .....	28
3.3.4- ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	28
3.3.5- MÉTODO B.E.T. ....	29
3.3.6- ESPECTROSCOPIA UV-VIS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA .....	31
<b>4- EXPERIMENTAL .....</b>	<b>32</b>
4.1 - REAGENTES.....	32
4.2 - PROCEDIMENTOS.....	33
4.2.1 - SÍNTESE.....	33
4.3 - CARACTERIZAÇÕES.....	35
4.3.1 – EQUIPAMENTOS .....	35
4.3.1 - MEDIDAS TÉRMICAS .....	36
4.3.2 - ESPECTROSCOPIA FTIR.....	36
4.3.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	36
4.3.4 - ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	37
4.3.4 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA B.E.T.....	37
4.3.5 - ESPECTROSCOPIA UV-VIS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	37
<b>5- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>

5.1- SÍNTESE .....	39
5.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	39
5.2.1 - MEDIDAS TÉRMICAS .....	39
5.2.2 - ESPECTROSCOPIA FTIR.....	42
5.2.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	46
5.2.5 - ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	57
5.2.6 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ( $S_{BET}$ ) .....	61
5.2.7 - ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA .....	63
<b>6- CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>7- PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>67</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Estrutura perovskita. A) visão em função do cátion B e B) visão em função do cátion A</i> <sup>[22]</sup> .....	18
<i>Figura 2 - Representação dos cinco orbitais d</i> <sup>[5]</sup> .....	19
<i>Figura 3 - Distorções estruturais das perovskitas</i> <sup>[5]</sup> .....	20
<i>Figura 4- Célula unitária do Titanato de estrôncio (SrTiO<sub>3</sub>). Obtido pelo software Diamond3 com bases nas posições atômicas teóricas de Sr, Ti e O nesta estrutura</i> .....	21
<i>Figura 5 - Mecanismo da reação de polimerização do método dos precursores poliméricos na síntese do ST</i> <sup>[34]</sup> .....	23
<i>Figura 6 - Largura a meia altura de um pico de difração de raios-x</i> [2] .....	26
<i>Figura 7 - Representação esquemática dos tipos de (a) isotermas de adsorção (Tipo I ao V) e (b) “loops” de histereses conforme classificação da IUPAC</i> <sup>[40]</sup> .....	30
<i>Figura 8 - Preparação do citrato de titânio.</i> .....	33
<i>Figura 9 - Metodologia da síntese do ST, STF, SAT e SATF.</i> .....	34
<i>Figura 10 - Calcinação da resina polimérica.</i> .....	35
<i>Figura 11 - Curvas Termoanalítica: A) TG e B) DTG.</i> .....	40
<i>Figura 12 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 300°C.</i> .....	43
<i>Figura 13 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 400°C.</i> .....	43
<i>Figura 14 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 500°C.</i> .....	45
<i>Figura 15 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 600°C.</i> .....	46
<i>Figura 16 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 700°C.</i> .....	46
<i>Figura 17 - Difratoograma do pó precursor da amostra ST calcinada em diferentes temperaturas.</i> .....	47
<i>Figura 18 - Difratoogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 300 °C.</i> .....	48
<i>Figura 19 - Difratoogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 400 °C.</i> .....	48
<i>Figura 20 - Difratoogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 500 °C.</i> .....	49
<i>Figura 21 - Difratoogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 600 °C.</i> .....	50

<i>Figura 22 - Difratoogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 700 °C.</i> .....	51
<i>Figura 23 - Refinamento Rietveld dos difratogramas de raio-x do ST calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C, c) 700 °C,</i> .....	53
<i>Figura 24 - Refinamento Rietveld dos difratogramas de raio-x das amostras: a) STF calcinada a 600 °C, b) STF calcinada a 700 °C, c) SAT calcinada a 600 °C, d) SAT calcinada a 700 °C, d) SATF calcinada a 600 °C, e) SATF calcinada a 700 °C.</i> .....	54
<i>Figura 25 - Célula unitária: A) cúbica e B) tetragonal.</i> .....	57
<i>Figura 26 - Espectro Raman do ST calcinado: a) 550 °C, b) 600 °C e c) 700 °C.</i> .....	58
<i>Figura 27 - Espectro Raman das amostras calcinadas 600°C: a) ST, b) STF, c) SAT, d) SATF.</i> .....	59
<i>Figura 28 - Espectro Raman das amostras calcinadas 700°C: a) ST, b) STF, c) SAT, d) SATF.</i> .....	60
<i>Figura 29 - Espectros UV-Vis de reflectância difusa dos pós precursores calcinado: A) 400°C B) 500°C C)600°C D)700°C.</i> .....	64
<i>Figura 30 - Variação do Band gap com a temperatura de calcinação.</i> .....	65

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados na síntese das amostras.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 2 - Composições das amostras sintetizadas.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 3 - Equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho. ....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 4 - Descrição dos eventos térmicos das curvas TG.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 5 - Valores de <math>\Delta v</math> das amostras .....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 6 - Resultado do tamanho do cristalito.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 7 - Composição das amostras a partir do refinamento Rietveld dos difratogramas de raio-x.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 8- Resultado estrutural do refinamento Rietveld dos difratogramas de raio-x das amostras.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 9 – Dados dos modos vibracionais das amostras.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 10 - Valor da área superficial (<math>S_{BET}</math>), Volume do poro e tamanho das partículas para as amostras calcinadas 600 e 700°C. ....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 11 - Relação entre o tamanho do cristalito (<math>T_{cristalito}</math>) e o diâmetro de poros (<math>P_{BET}</math>) das amostras calcinadas a 600 e 700 °C.....</i>	<i>63</i>

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ST – SrTiO<sub>3</sub>

STF – SrTiO<sub>3</sub>/Fe

SAT – SrTiO<sub>3</sub>/Ag

SATF – SrTiO<sub>3</sub>/Ag, Fe

RPM – Rotação por minuto

GSAS – “General Structure Analysis System”

UV – Radiação ultravioleta

UV-Vis – Radiação ultravioleta e radiação visível

TG – Termogravimetria

DTG – Primeira derivada da curva termogravimétrica

DTA – Análise Térmica Diferencial do inglês “Differential Thermal Analysis”.

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier traduzido de “Fourier Transform Infrared”

JCPDS – “Joint Committee on Powder Diffraction Data”.

FWHM – Largura do pico a meia altura do inglês “Full Width at Half Maximum”.

eV – elétron volts.

a, b e c – parâmetros de rede da célula unitária de um material cristalino.

B.E.T. – Brunauer, Emmett e Teller.

## 1- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o advento de novas tecnologias, a área de materiais tem avançado, consideravelmente, na busca por novos materiais com propriedades específicas. Nesse sentido, os óxidos perovskita ganham destaque, pois abrangem uma gama de materiais ferroelétricos como o  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{PbTiO}_3$ , materiais com propriedades magneto resistentes como é o caso das manganitas, catalisadores, supercondutores e etc [1, 2].

Dentre as perovskitas, o Titanato de estrôncio  $\text{SrTiO}_3$  (ST) apresenta propriedade de grande interesse. O ST apresenta estrutura cúbica, com grupo espacial  $\text{Pm-3m}$ , com “band gap” na faixa de 3,2-3,4 [3 - 5]. Na atualidade tem sido largamente utilizado como: catalizador, sensor de oxigênio, capacitores, transdutores, dispositivos ópticos, memória computacional entre outros [1][5 - 8]. Outra característica importante do ST é a facilidade da substituição dos metais constituintes, tanto no formador de rede ( $\text{Ti}^{4+}$ ) quanto no modificador de rede ( $\text{Sr}^{2+}$ ).

Substituições de metais na estrutura do ST promovem a modificação das propriedades químicas e físicas através da criação de diferentes defeitos estruturais. Por exemplo, a presença de vacâncias de oxigênios está ligada diretamente as propriedades observadas como a emissão de luz na região de verde e azul, alta atividade fotocatalítica, condutividade elétrica e etc [9].

O ST apresenta eficiência em processos de fotocatalise, por isso tem sido largamente pesquisado para a degradação de vários contaminantes orgânicos e inorgânicos [10 - 12] e também na geração de gás  $\text{H}_2$  [11], que têm implicações importantes na preservação ambiental e energia limpa.

O método de obtenção de materiais cerâmicos tem influência significativa nas propriedades físicas e químicas. Assim a escolha do método de síntese é crucial na obtenção do produto e característica desejada [13 - 15]. Nos últimos anos vários métodos têm sido utilizados na preparação de pó cerâmico do ST. Dentre eles, sobressai o método de reação do estado sólido, método hidrotérmal, método de combustão e o método dos percussores polimérico.

O método utilizado nesse trabalho é o dos percussores poliméricos que foi patentado em 1967 por Marggio P. Pechini, que consiste na síntese de titanatos e niobatos a partir da reação de metais com ácido cítrico e etileno glicol tendo como

produto uma resina polimérica, que logo em seguida é calcinada para formação do óxido<sup>[9]</sup>. O método Pechini como também é conhecido tem sido utilizado em vários trabalhos na síntese de diversos materiais devido ao bom custo benefício.

A substituição  $\text{Fe}^{3+}$  pelo  $\text{Ti}^{4+}$  tem sido relatada por diversos trabalhos publicados<sup>[16 - 18]</sup>, onde se apresenta como um material promissor na detecção de gás ozônio e como fotocatalisadores devido a redução do “band gap” do ST, com relação a substituição do  $\text{Sr}^{2+}$  pela  $\text{Ag}^+$ , na estrutura do ST também apresenta grande potencial na redução do “band gap” tornando o ST efetivo como fotocatalisador sensível à luz visível. Com relação a substituição múltipla desses metais no ST a literatura não reporta nenhum trabalho publicado.

Desta forma, este trabalho realizou a síntese e a caracterização de sistemas perovskita a partir da modificação do ST. Baseado na literatura optou-se por sintetizar e caracterizar, a estrutura perovskita do tipo ST, devido à alta estabilidade da estrutura sob temperatura ambiente, que pode ter formato cúbico ou tetragonal dependendo da distorção do octaedro  $\text{TiO}_6$  e devido a suas diversas propriedades<sup>[3]</sup>. Tendo em vista a melhoria de propriedades físico-químicas e modificações estruturais, utilizou-se dois metais distintos para substituição, tanto no formador de rede (Ti sendo substituído por Fe) como no modificador de rede (Sr sendo substituído por Ag).

## **2- OBJETIVO**

### ***2.1 Objetivo Geral***

Sintetizar e caracterizar óxidos cerâmicos do tipo ST, STF, SAT e SATF através do método dos precursores poliméricos. Desta forma, busca-se atingir os seguintes objetivos específicos:

### ***2.2 Objetivos Específicos***

- Sintetizar óxidos cerâmicos do tipo ST, STF, SAT e SATF pelo método Pechini.
- Caracterizar por análise térmica (TG e DTA), difração de raios-X, espectroscopia vibracional na região no infravermelho, espectroscopia Raman, Método B.E.T. e Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.
- Avaliar a influência da adição dos dopantes na substituição ao  $Ti^{4+}$  (Formador de rede) e do  $Sr^{2+}$  (Modificador de Rede).

### 3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1- Estrutura da Perovskita

O termo perovskita foi uma designação em homenagem ao mineralogista russo “Conta Lev-von de Aleksevich Perovski” pelo também mineralogista Gustav Rose em 1839 na descoberta de um mineral em amostras retiradas dos Montes Urais na Rússia. O mineral descoberto foi o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) o qual é relativamente raro na crosta terrestre. Em 1926 Goldschmidt obteve as primeiras perovskitas sintéticas na Universidade de Oslo, a partir deste advento, o termo perovskita descreve uma nova classe de combinações de diferentes cátions sob a mesma estequiometria geral, as conhecidas estruturas  $\text{ABX}_3$ , sendo A um cátion conhecido como modificador de rede e B normalmente um cátion metálico designado como formador de rede [19].

O grupo de óxidos com estrutura perovskita são divididos em  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  e  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ . Os primeiros são de interesse particular devido às suas propriedades ferroelétricas, alguns exemplos destes óxidos:  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{KTaO}_3$ . Os óxidos  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  provavelmente formam o maior número de perovskita, no qual o cátion A pode ser um alcalino terroso, cádmio ou chumbo e  $\text{B}^{4+}$  inclui Ce, Ti, Zr, Mo e outros. Por fim, os óxidos do tipo  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  incluem diversos compostos como  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{EuFeO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$  entre outros [19, 20].

As perovskitas com fórmula geral  $\text{ABO}_3$  apresentam sítio A com coordenação 12, o sítio B com coordenação 6 e o oxigênio apresenta coordenação 2. A estrutura ideal da perovskita apresenta grupo espacial Pm-3m referente a forma cúbica (Figura 1). Existem diversos compostos que apresentam estrutura perovskita com um alto grau de distorção estrutural, que apresentam estrutura ortorrômbica e tetragonal [3, 21].

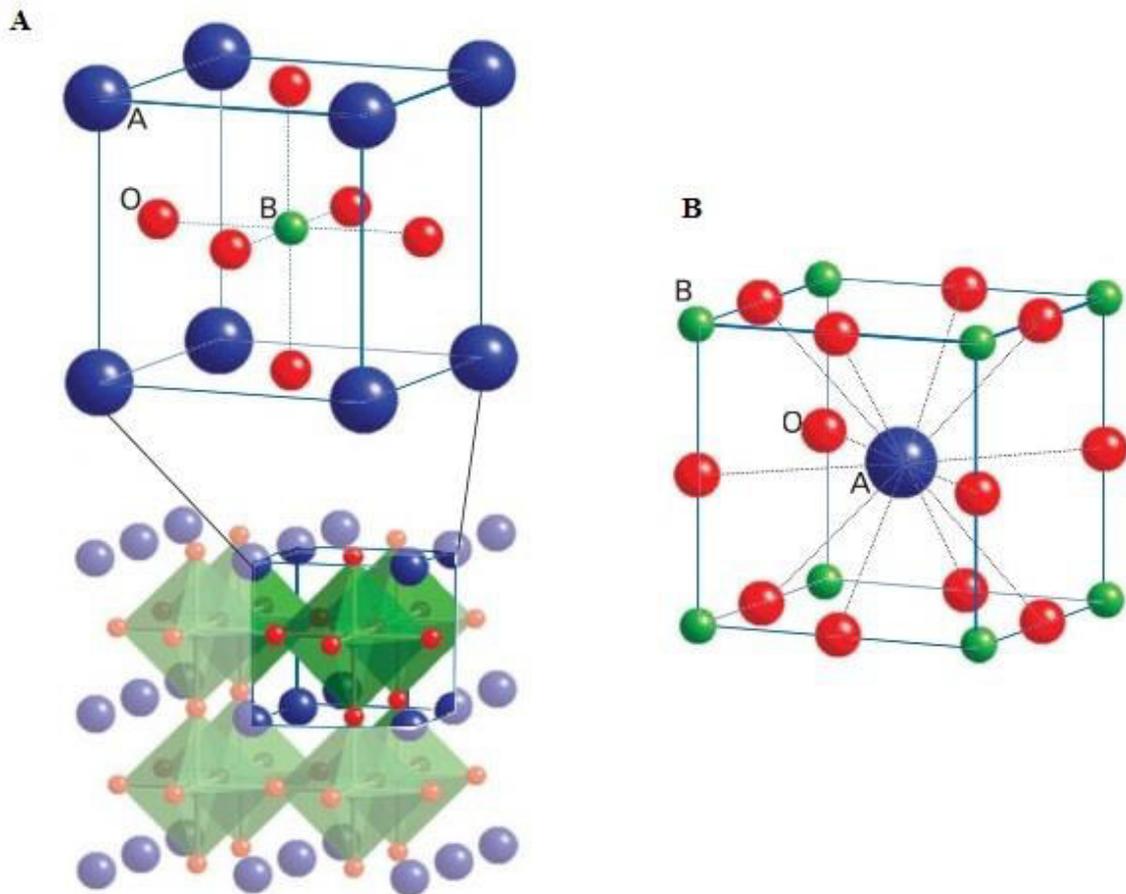


Figura 1 - Estrutura perovskita. A) visão em função do cátion B e B) visão em função do cátion A <sup>[22]</sup>.

Distorções estruturais ocorrem em muitas perovskitas pois, os átomos de A e / ou B não se encaixam nos sítios gerados da estrutura, promovendo uma contração ou uma expansão da célula unitária. Para uma perovskita, cúbica, os comprimentos de ligação estão relacionados com a dimensão da célula unitária, portanto, os parâmetros de rede podem ser definidos pela equação:

$$a = \sqrt{2d_{A-O}} = 2d_{B-O} \quad (1)$$

As distorções na estrutura das perovskitas estão relacionadas também a outros fatores: raio iônico de cada elemento, estado de oxidação e número de coordenação. O fator de tolerância “t” (dado pela Equação 2) serve de parâmetro para nortear as distorções que podem ocorrer pela combinação metálica A/B nas “perovskitas”.

$$t = \frac{2d_{A-O}}{\sqrt{2d_{B-O}}} \quad (2)$$

Em geral, as “perovskitas” cúbicas apresentam “t” na faixa de 0,9 a 1,0. Já a maioria dos compostos que apresentam distorções, apresentam um “t” na faixa de 0,75 a 1,0. Se t se aproxima de um, pode ocorrer à formação de uma estrutura com uma leve distorção para a estrutura romboédrica devido a uma rotação do octaedro  $\text{BO}_6$ <sup>[20]</sup>. Quando os valores se afastam de 1 pode surgir uma estrutura ortorrômbica<sup>[20]</sup>.

Além da influência dos comprimentos de ligações, distorções estruturais são promovidas pelas interações atômicas, assim como propriedades magnéticas, óticas, catalíticas e etc. Como a estrutura perovskita apresenta cátions metálicos de transição formando complexos  $\text{BO}_6$ , com forma octaédrica, tem-se então interações de orbitais degenerados d (Figura 2) com simetria  $t_{2g}$  e  $e_g$ .

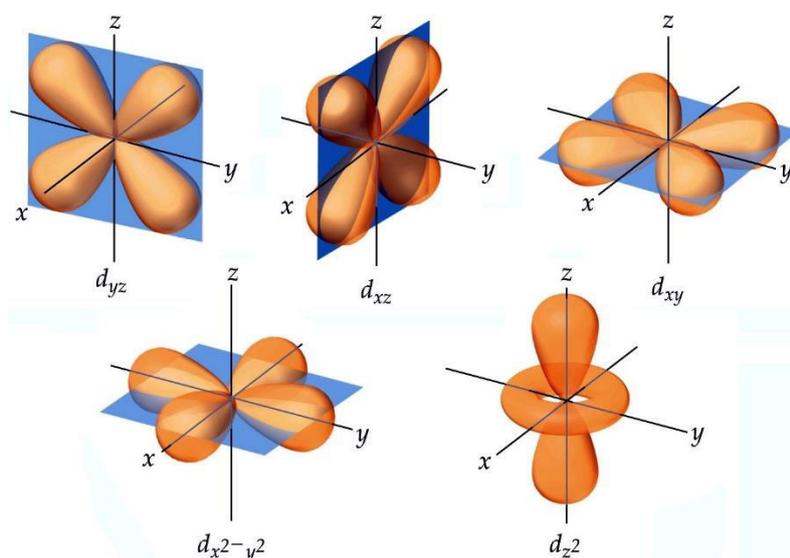


Figura 2 - Representação dos cinco orbitais  $d$ <sup>[5]</sup>.

As distorções do octaedro  $\text{BO}_6$ , ocorrem devido a rotação do sistema  $\text{BO}_6$ , ou pelo efeito Jahn-Teller (Figura 3). O efeito do campo cristalino aumenta a degenerescência parcialmente, resultando em níveis  $t_{2g}$  triplamente e  $e_g$  duplamente degenerados. Sempre que os orbitais  $d_x^2$  e  $d_x^2-y^2$  estiverem ocupados de modo desigual, ocorre um aumento na degenerescência dos níveis  $e_g$  gerando uma distorção do octaedro conhecida como distorção de Jahn-Teller. Esse efeito estabelece que se a configuração eletrônica fundamental de um complexo não linear que possui orbital degenerado será instável e se distorcerá para remover a degenerescência e atingir menor energia da molécula. O efeito Jahn-Teller identifica a geometria e não a distorção sofrida pelo complexo, já o efeito Jahn-Teller dinâmico pode demonstrar mudanças de estrutura pela variação energética do sistema<sup>[22]</sup>.

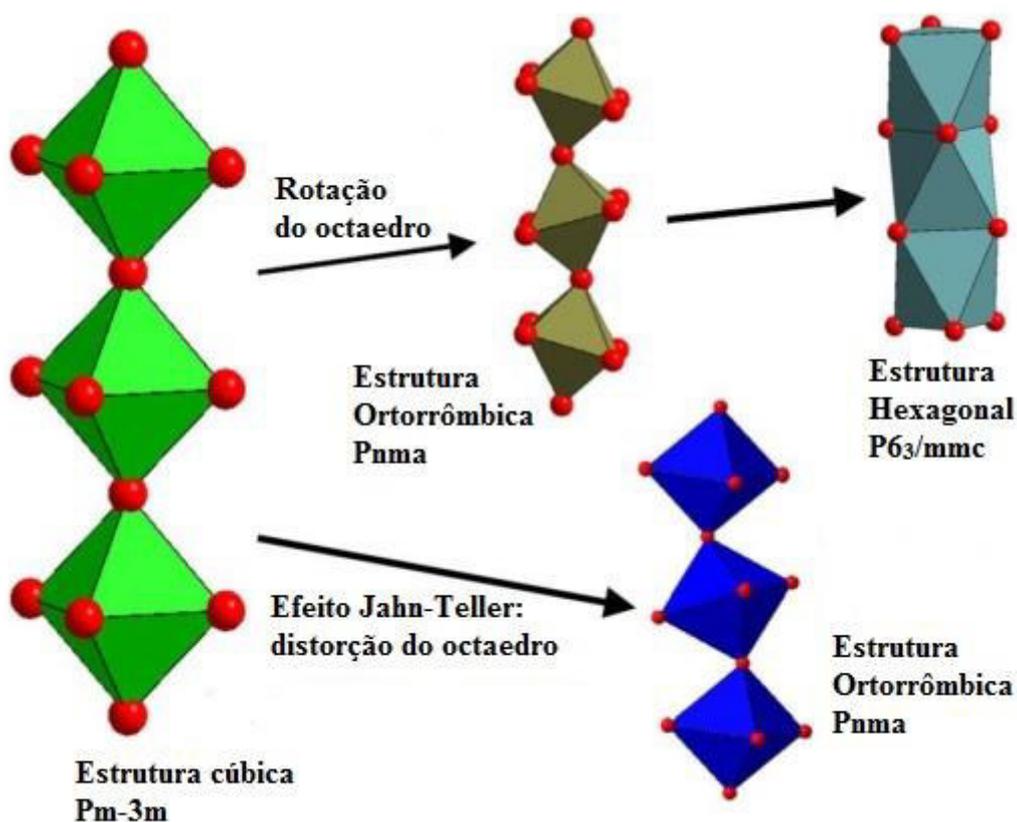


Figura 3 - Distorções estruturais das perovskitas<sup>[5]</sup>.

A estrutura da perovskita do tipo  $ABO_3$  pode também ser apropriadamente modificada pela substituição parcial dos átomos dos sítios A e/ou B, passando a adquirir uma nova configuração  $A_{(1-x)}C_xB_{(1-y)}D_yO_3$ , na qual “x” e “y” representam o grau de substituição.

### 3.1.1- $SrTiO_3$ (ST)

O ST é um semicondutor do tipo-n com um “band gap” em torno de 3,2 eV (390 nm). Ele tem uma estrutura perovskita do tipo  $A^{2+}B^{4+}O_3$ , com grupo espacial Pm-3m (sistema cúbico) e é um material ferroelétrico bastante popular (Figura 4). Este óxido tem sido amplamente utilizado para capacitores, transdutores, dispositivos ópticos e dispositivos de memória devido sua alta resposta ferroelétrica, alto coeficiente óptico e elevada constante dielétrica<sup>[10, 25]</sup>.

Titanato de estrôncio pertence ao grupo de óxidos cerâmicos. Suas propriedades ópticas são isotrópicas, que deriva do fato de que se cristaliza na estrutura perovskita cúbica. O ST transição da fase tetragonal para cúbica em 110 K, no entanto o mesmo pode apresentar a estrutura tetragonal a temperatura ambiente como aponta os estudos de espectroscopia Raman [26,28]. A adição de dopantes pode modificar a estrutura do ST podendo variar entre tetragonal, ortorrômbica dependendo do sistema utilizado [29 - 31].

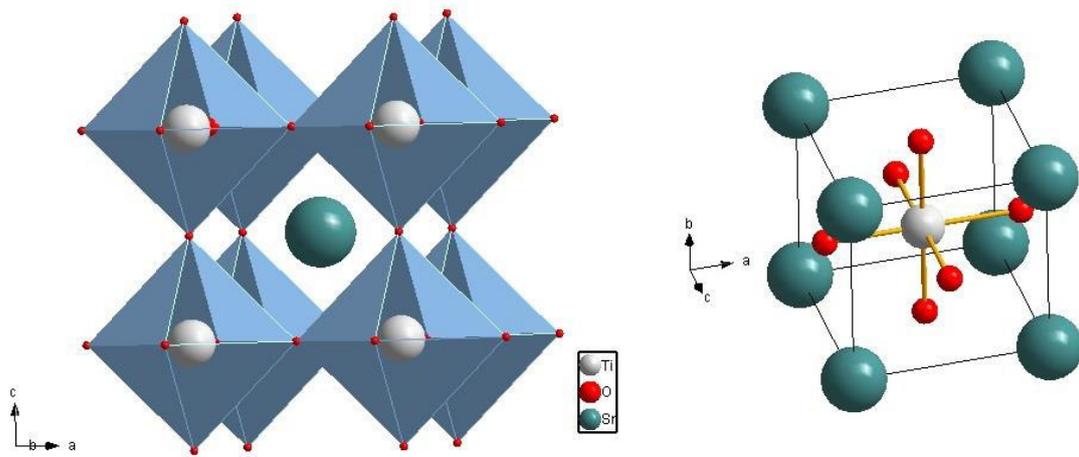


Figura 4- Célula unitária do Titanato de estrôncio ( $SrTiO_3$ ). Obtido pelo software Diamond3 com bases nas posições atômicas teóricas de Sr, Ti e O nesta estrutura

O efeito Jahn-Teller na estrutura cúbica do ST, ocorre devido à perda de átomos de oxigênios na estrutura, resultando na criação de vacância e dando origem a deficiência de carga proveniente. A criação vacâncias faz com que o ST passe de um material isolante para um semicondutor ou para um material apresentando características de um metal [13, 24].

### 3.2- Método de obtenção do $SrTiO_3$

Os métodos de obtenção do ST são diversos e cada método apresenta vantagens e desvantagens. Dentre os métodos citados na literatura, os principais são: reação em estado sólidos [12], Pechini [13, 16] e hidrotermal [11].

No método de reação em estado sólido, as elevadas temperaturas de calcinação e dificuldade do controle estequiométrico se colocam como um entrave na utilização

desse método, pois além de apresentar baixo custo benefício devido aos gastos com fornos que atinjam temperaturas elevadas, temos ainda a dificuldade do controle da estequiometria do material obtido<sup>[12]</sup>.

O método hidrotermal, permite a síntese do material com boa morfologia e com um tempo bem reduzido e temperatura baixa, em contra partida apresenta o empecilho da adaptação de um micro-ondas, o que muitas vezes não se torna viável dependendo dos equipamentos presente no laboratório, que acabam permitindo o uso de outros métodos<sup>[13, 16]</sup>.

Em todos os métodos ocorre a possibilidade de adição de dopantes ou substituintes na estrutura do material a partir de cálculos estequiométricos. A escolha do método Pechini, foi feita em função da relação custo benefício, otimização do método, pôr apresentar uma boa repetitividade, um controle preciso da estequiometria da composição a ser sintetizada e produzir sólidos com alto grau de cristalinidade <sup>[31, 32]</sup>.

### ***3.2.1-Método Pechini***

O Método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em 1967. Como apresentado na patente original, o método tem como princípio básico a preparação de pós cerâmicos de titanatos, zirconatos e niobatos de metais alcalinos terrosos e chumbo e algumas combinações e proporções selecionadas, partindo da imobilização dos íons metálicos em uma rede polimérica rígida, evitando segregação <sup>[33]</sup>.

O método parte do princípio da imobilização dos íons metálicos por uma resina polimérica. Para a formação da resina inicialmente forma-se complexos metálicos entre o metal e ácido cítrico numa proporção 1:3 metal/ácido em seguida é feita a polimerização pela reação entre o complexo metálico e o etilenoglicol resultando na formação de diversas cadeias de poliéster (Figura 5).

O ácido cítrico e o etilenoglicol são os reagentes mais utilizados no método dos precursores poliméricos por apresentarem algumas características, como a formação de complexos estáveis com grande parte dos íons metálicos. O complexo metal-ácido cítrico pode ser estabilizado pelo etilenoglicol devido aos grupos funcionais hidroxila presentes na estrutura do etileno apresentarem uma forte afinidade de esterificação com

grupos carboxílicos. Estas características favorecem reações sucessivas de esterificação entre o complexo metal-ácido cítrico e o etilenoglicol levando à formação de um poliéster estável [5, 31].

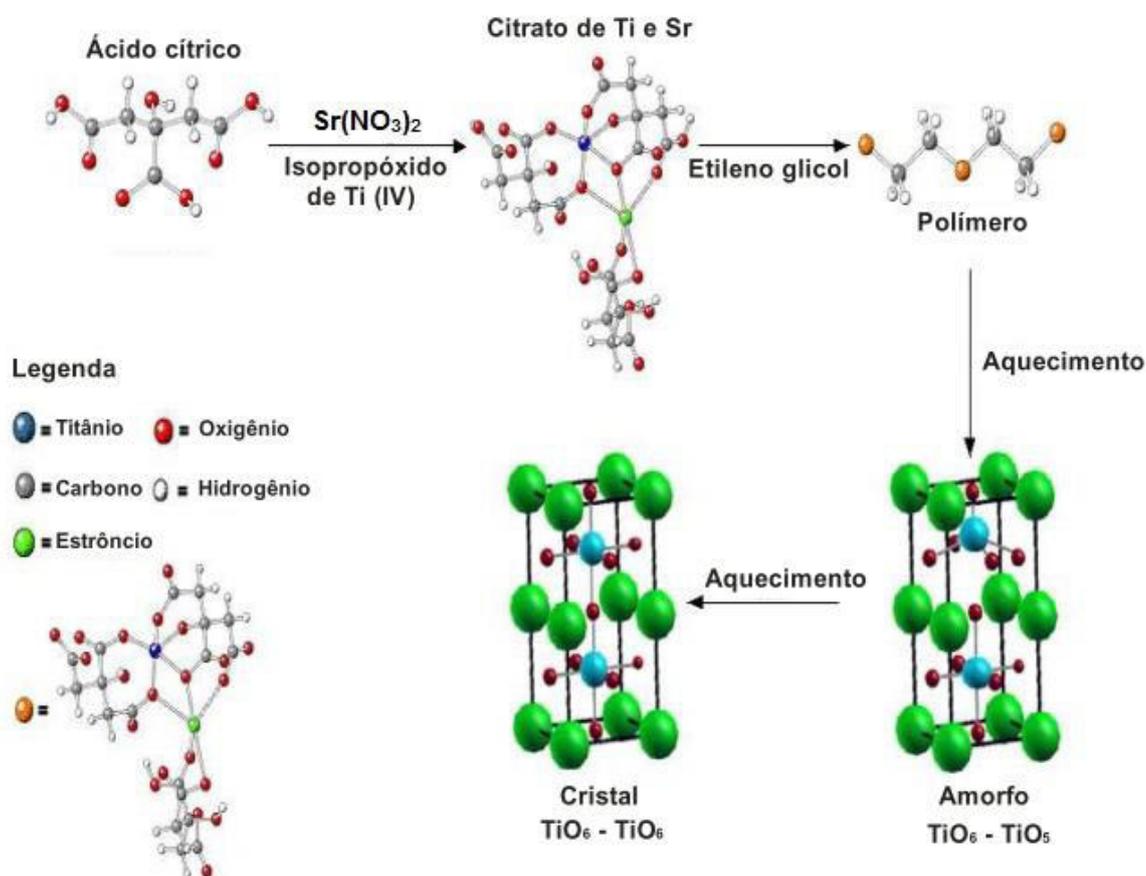


Figura 5 - Mecanismo da reação de polimerização do método dos precursores poliméricos na síntese do ST<sup>[34]</sup>.

As principais vantagens do método Pechini [3, 5, 19]:

- Controle estequiométrico de sistemas complexos produzidos em temperaturas relativamente baixas;
- Um método limpo, simples e economicamente barato que depende, principalmente, das interações químicas entre os cátions e os precursores, possibilitando assim uma maior repetitividade e homogeneidade.
- O mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis.

As desvantagens do método Pechini são [3, 32, 35]:

- Grande quantidade de matéria orgânica formada na reação e formação de agregados durante a calcinação.

- A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir um aquecimento adicional, devido à combustão, levando à formação de agregados. Logo, a redução da perda de massa bem como, o controle da decomposição térmica do precursor, são fundamentais para a otimização deste método.
- Formação de carbonatos como fases intermediárias.

### ***3.3- Técnicas de Caracterização***

#### ***3.3.1- Medidas Térmicas***

A Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada<sup>[36]</sup>. E as principais técnicas utilizadas são: a análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A análise termogravimétrica (TG) avalia a perda de massa em função da temperatura. Para determinar a quantidade de eventos de perda de massa, a temperaturas de início e término dos eventos de perda massa faz-se um tratamento matemático calculando a primeira derivada da curva TG que é usualmente chamada de DTG<sup>[22, 23]</sup>. As principais vantagens da curva DTG é exatidão nas temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima, distinção das reações que muitas vezes não são claras nas curvas TG, que as áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas, etc<sup>[36]</sup>.

Os fatores que podem influenciar o aspecto das curvas TG, pertencem a dois grandes grupos: Fatores instrumentais e fatores ligados às características da amostra. Os principais fatores instrumentais são a razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno<sup>[37-38]</sup>. Com relação as características da amostra temos o tamanho de partículas quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação da amostra, natureza da amostra e condutividade térmica da amostra<sup>[37-38]</sup>.

A análise térmica diferencial (DTA), analisa a variação entre a temperatura da amostra com uma referência, trazendo como resultado os eventos térmicos exotérmicos e endotérmicos<sup>[36-38]</sup>.

Os fatores que podem influenciar o aspecto das curvas DTA são: razão de aquecimento do forno, natureza do suporte de amostras, profundidade do raio do orifício de suporte no qual é colocada a amostra, localização, natureza e dimensões dos termopares diferenciais, natureza da substância inerte, utilizada como referência, compactação da amostra e referência nos orifícios do bloco de suporte, efeito de colocação de tampa sobre o orifício da amostra, influência da atmosfera do forno, etc<sup>[36-38]</sup>.

### **3.3.2- Difração de Raios-X (DRX)**

Difração é a interferência entre ondas, o que ocorre como resultado da presença de um objeto no caminho destas. O espalhamento da radiação de raios-X ocorre com comprimento de onda próximo de 100 pm pelos cristais, a interpretação dos padrões de difração permite a extração de informações estruturais dos materiais.

A difração de raios-X de pó é uma das vertentes utilizadas para identificação de fases e para determinação dos parâmetros de redes e transições de fase. Nesse método as amostras são pulverizadas e contendo um grande número de cristalito muito pequenos com dimensões na faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  e orientados aleatoriamente. Um feixe de raios-X, ao incidir sobre o pó, é espalhado em todas as direções. Como resultado, cada plano de átomos separado por um espaçamento de rede diferente no cristal dá origem a um cone de intensidade de difração. Cada cone consiste de um conjunto de pontos distintos, mais muito próximos, e cada um apresenta difração de um único cristalito dentro da amostra em pó. Para obter os dados de raios-X de um pó usa-se um filme fotográfico ou um detector sensível à radiação de raios-X. Um difratometro de pó usa um detector de raios-X para determinar as posições dos feixes difratados, movimentando-se ao redor da amostra segundo um círculo que pode ser  $\theta$ - $\theta$  ou  $\theta$ - $2\theta$ .

#### ➤ Tamanho médio do cristalito

A forma mais usual para determinar o tamanho médio do cristalito, a parti de difratogramas de raios-x, é por meio da equação de Scherrer <sup>[39]</sup>. Essa equação e deduzida a partir da largura do pico de difração (Figura 6) como será mostrada a seguir.

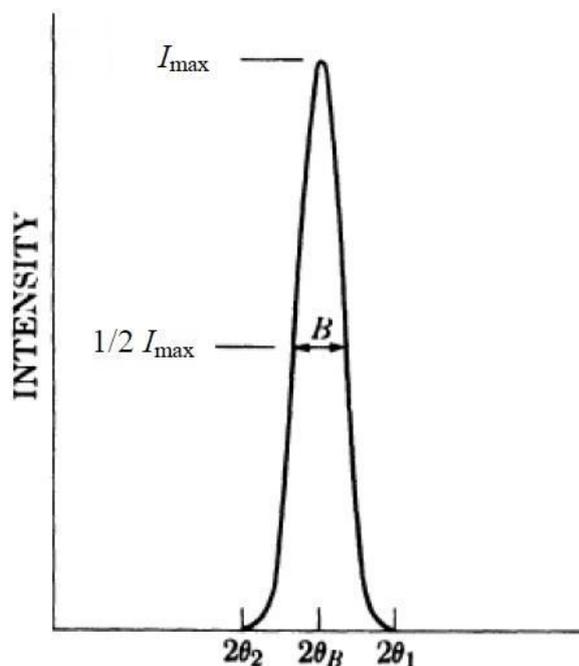


Figura 6 - Largura a meia altura de um pico de difração de raios-x[2].

Onde a equação do tamanho do cristalito é:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3)$$

em que  $k$  é um constante de proporcionalidade que está ligada a formato da partícula.

Alguns fatores podem influenciar o padrão de difração de uma amostra, como a divergência dos feixes incidentes, a não uniformidade das partículas e etc. Com isso é necessário efetuar uma correção da largura do pico utilizado na equação de Scherrer (Equação 14)

$$B^2 = B_a^2 - B_p^2 \quad (4)$$

Em que  $B$  é a largura a meia altura corrigida do pico,  $B_a$  = largura a meia altura do pico da amostra e  $B_p$  é a largura a meia altura do pico da amostra padrão do equipamento utilizado.

#### ➤ Método Rietveld

O método Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, sendo utilizado na análise estrutural de materiais cristalinos. Com este método pode-se obter informações estruturais de amostras cristalinas como, por exemplo, parâmetros de rede, percentagem de fases, pureza, coordenadas atômicas, entre outras. Os parâmetros são refinados através do método de mínimos quadrados até obter a melhor concordância possível do padrão calculado com o experimental<sup>[40]</sup>. A quantidade minimizada no

refinamento é dada pela somatória das diferenças de intensidade sobre todos os pontos medidos (Equação 15).

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (5)$$

em que:  $w_i = I/y_i$ ,  $y_i$  = intensidade observada no i-ésimo ponto,  $y_{ic}$  = intensidade calculada no i-ésimo ponto. O método de Rietveld ajusta os parâmetros refináveis de forma a minimizar a quantidade M. Portanto, será necessário estabelecer as quantidades serão utilizadas para estimar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo assumido para que não ocorra divergências<sup>[40]</sup>. Essas quantidades são monitoradas durante o refinamento e definidas pelos índices  $R_{wp}$ ,  $R_p$  e  $\chi^2$ .

Em que:

$R_{wp}$  – é descrito como função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais (Equação 16). Durante um refinamento bem-sucedido os valores de  $R_{wp}$  deve diminuir até alcança um valor mínimo que não sofre mais variação, se  $R_{wp}$  aumentar significa que alguns parâmetros estão divergindo do valor real ou seja os valores estão se afastando do valor que oferece o mínimo resultado de M (equação 15).

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad (6)$$

Os valores para  $R_{wp}$  para bons resultados é de 10 a 20%<sup>[40]</sup>.

$R_p$  – é descrito como função das intensidades integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, já que a intensidade integrada está relacionada à estrutura.

$$R_p = \frac{\sum |I_o - I_c|}{I_o} \quad (7)$$

$\chi^2$  – é o principal parâmetro, o qual determina a convergência do refinamento para a qual o valor de  $\chi^2$  deve ser o mais próximo possível da unidade medida. É considerado um ótimo refinamento aquele que fornece um gráfico de Rietveld mais próximo possível do observado no difratogramas.

### 3.3.3- Espectroscopia FTIR

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho se estende de aproximadamente  $0,75\mu\text{m}$  até quase  $1\text{mm}$ , mas o segmento mais frequentemente utilizado pelos químicos está situado entre  $2,5$  e  $25\mu\text{m}$  ( $4000$  a  $400\text{cm}^{-1}$ ), conhecido como região fundamental ou infravermelho médio<sup>[41, 42]</sup>. A região de mais baixa frequência ( $600$  a  $200\text{cm}^{-1}$ ) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência ( $4000\text{cm}^{-1}$  até a região do visível) como infravermelho próximo ou região de sobretons<sup>[39]</sup>.

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos.

Nesta técnica, o espectro vibracional de um composto é obtido pela exposição da amostra a radiação infravermelha e pelo registro da variação da transmissão com a frequência. Atualmente, o espectro é extraído de um interferograma por transformada de Fourier, que converte a informação do domínio do tempo para domínio de frequência. A amostra deve estar contida num material que não absorva radiação infravermelha, o que significa que não se pode usar vidros e nem soluções aquosas, a não ser que as bandas espectrais de interesse ocorram em frequências próximas a da água. As janelas óticas mais utilizadas são as de KBr e CsI <sup>[42]</sup>.

### 3.3.4- Espectroscopia Raman

Quando uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida enquanto que o resto é transmitido para dentro do material. A radiação transmitida através da superfície, parte é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. Parte da luz ela é espalhada inelasticamente, com frequência diferente da que ela incidente, esse fenômeno é conhecido como espalhamento Raman<sup>[41]</sup>.

Os processos deste espalhamento inelástico podem ser classificados de duas formas: se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorve energia, que é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador. Esse espalhamento é denominado Stokes.

Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação. Esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes<sup>[41]</sup>.

Na espectroscopia Raman, a amostra é exposta a uma radiação intensa de um laser com comprimento de onda na região do visível. Na interação da radiação com o material, grande parte dos fótons são espalhados de forma elasticamente (sem mudança de frequência), mais algumas são espalhadas inelasticamente, devido a doação de energia promovendo a excitação vibracional das estruturas. Estes fótons espalhados inelasticamente apresentam frequência diferente da emitida pela radiação, onde apresenta quantidades equivalentes a frequência vibracional das moléculas. A espectroscopia Raman convencional considera que um fóton provoca uma transição para um estado excitado “virtual” que então colapsa de volta para um estado real de menor energia emitindo o fóton que é então detectado<sup>[43]</sup>.

### ***3.3.5- Método B.E.T.***

O método B.E.T. é uma teoria matemática intitulada com teoria de Absorção Multimolecular consiste na descrição da adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, servindo como base importante para a medição de área superficial de um material. O método B.E.T. é uma sigla dos sobrenomes do pesquisadores que desenvolveram o método (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller), foi publicado em 1938 e pode ser considerado uma extensão à teoria de Langmuir<sup>[44]</sup>.

O procedimento experimental para análise de área superficial por B.E.T. é realizado medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra utilizando gás de nitrogênio devido a sua facilidade de obtenção em estado puro e por apresentar interação relativamente alta com a grande maioria dos sólidos. Devido ao fenômeno de adsorção física estar relacionado a forças de interação molecular fracas entre o adsorbato — moléculas de gás — e adsorvente — superfície sólida da amostra —, as medidas no equipamento são realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K) a fim de se obter valores detectáveis de adsorção.

Com relação as características das isotermas de adsorção, segundo a IUPAC pode ser classificado em 5 tipos (Figura 7a) em que as isotermas do tipo I são características de materiais microporosos, do tipo II de materiais não porosos ou macroporosos, do tipo III e IV são típicas de materiais em que a interação sólido/gás é fraca, sendo característico em materiais meso ou macroporosos<sup>[45, 46]</sup>. Em relação ao “loop” de histerese pode ocorrer 4 tipo de “loop”(Figura 7b), onde o tipo H1, característico de materiais compostos por aglomerados de partículas esféricas com estreita distribuição de tamanho, o H2 é obtido em sólidos corpusculares que apresentam uma larga distribuição de tamanho de poros e partículas, os tipos H3 e H4 têm sido obtidos em sólidos mesoporosos formados por aglomerados de partículas primárias<sup>[44, 45]</sup>.

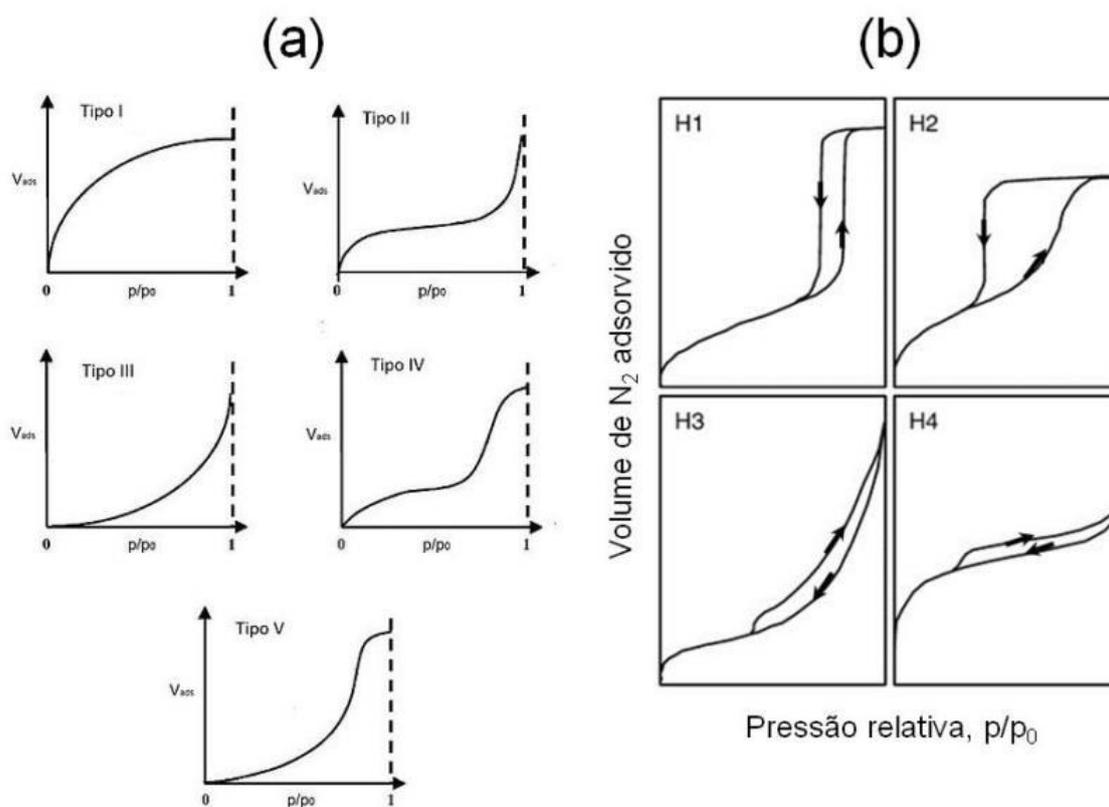


Figura 7 - Representação esquemática dos tipos de (a) isotermas de adsorção (Tipo I ao V) e (b) “loops” de histereses conforme classificação da IUPAC<sup>[40]</sup>.

O diâmetro de poro pode ser classificado como: microporo como poros que são preenchidos com adsorbato durante o processo de adsorção e medem menos que 20 Å;

mesoporos são superfícies nas quais ocorre adsorção monomolecular e polimolecular, com diâmetro médio de 20 a 500 Å e os chamados macroporos incluem poros com mais de 500 Å, cuja substância adsorvida é transportada da superfície granular para o poro de diâmetro pequeno<sup>[48]</sup>.

### 3.3.6- Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa

A espectroscopia UV-Vis é a absorção da radiação eletromagnética nas regiões do visível e do ultravioleta no espectro. Ela também é conhecida como espectroscopia eletrônica, porque a energia absorvida, pode informar a excitação e promoção para níveis eletrônicos mais altos<sup>[42]</sup>.

Johann Lambert e Wilhelm Beer propuseram, separadamente, que em um dado comprimento de onda, a absorbância (Abs) de uma amostra depende tanto da concentração (c) quanto do comprimento do caminho óptico (b) percorrido pela luz na amostra. A relação entre absorbância, concentração e caminho óptico é conhecida como a lei de Lambert-Beer, dada por:

$$\text{Abs} = \epsilon b c \quad (8)$$

e no caso em que c é dada em concentração molar, o  $\epsilon$  é a absortividade molar (cuja unidade normalmente é  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

A lei de Lambert-Beer é usada para a determinação de concentrações, coeficientes de absorção molar e mesmo percursos ópticos. A obtenção de valores exatos destas grandezas deve ter em conta os desvios à linearidade da absorbância com a concentração. Estes desvios ocorrem para concentrações superiores a 0,01 M e resultando na variação do coeficiente de absorção molar, provocada pelas interações intermoleculares<sup>[39, 42]</sup>. Um outro desvio da lei de Beer é a variação do coeficiente de absorção molar com o índice de refração do meio que, por sua vez, depende da concentração da espécie absorvente. Os desvios à lei de Beer são imperceptíveis para concentrações inferiores a 0,01 mol L<sup>-1</sup><sup>[39, 42]</sup>.

Na análise de espectroscopia UV-Vis, geralmente as amostras estão em uma solução acondicionada em uma cubeta construída de um material opticamente transparente geralmente vidro ou quartzo. Contudo, o modo de reflectância difusa, permite o estudo de absorção para materiais sólidos com baixa granulometria dispostos na forma de pastilha em um acessório de reflectância difusa<sup>[5, 46]</sup>.

## 4- EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados a síntese das amostras e as condições de medidas dos equipamentos utilizados na caracterização das amostras, que foram realizadas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis localizada na Universidade Federal do Maranhão - UFMA Campus Avançado Bom Jesus – Imperatriz - MA e no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) localizado na Universidade Federal da Paraíba - UFPB campus João Pessoa - PB.

### 4.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese do material apresentam grau analítico e estão descritos na Tabela 1.

*Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados na síntese das amostras.*

Reagentes	Fornecedor	Pureza	Formula molecular	Massa molecular
<b>Isopropoxi de Titânio</b>	Aldrich	97%	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	284,21 g mol <sup>-1</sup>
<b>Ácido Cítrico</b>	Vetec	99,5%	$C_6H_8O_7$	192,12 g mol <sup>-1</sup>
<b>Nitrato de Estrôncio</b>	Dinâmica	98%	$Sr(NO_3)_2$	211,66 g mol <sup>-1</sup>
<b>Nitrato Férrico</b>	Isofar	99%	$Fe(NO_3)_3$	241,86 g mol <sup>-1</sup>
<b>Nitrato de Prata</b>	Impex	99%	$AgNO_3$	169,87 g mol <sup>-1</sup>
<b>Etileno glicol</b>	Aldrich	99,5%	$C_2H_6O_2$	62,06 g mol <sup>-1</sup>

## 4.2 - Procedimentos

### 4.2.1 - Síntese

#### ➤ Preparo do citrato de titânio

Para a preparação do citrato de titânio, foi utilizada a proporção estequiométrica de 3:1 em mol (ácido cítrico:titânio). Todo o processo da preparação do citrato de titânio é mostrado na Figura 8.

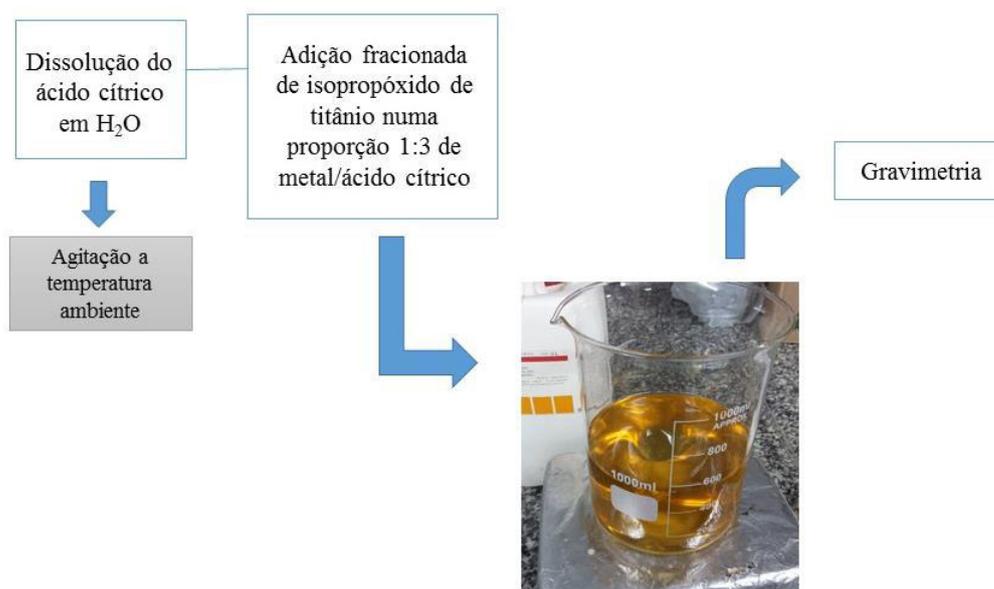


Figura 8 - Preparação do citrato de titânio.

Após a síntese do citrato de titânio o mesmo foi filtrado a vácuo e em seguida pesou-se 2 g do citrato de titânio e logo após foi feito a gravimetria a 900 °C por 2 horas com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, para determinar a quantidade de titânio, para cálculos estequiométricos posteriores.

#### ➤ Síntese das amostras

As composições estequiométricas usadas nos cálculos para a síntese das amostras estão descritas na tabela 2.

Tabela 2 - - Composições das amostras sintetizadas.

Amostras	Composição Estequiométrica
ST	$\text{SrTiO}_3$
STF	$\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$
SAT	$\text{Sr}_{0,90}\text{Ag}_{0,10}\text{TiO}_3$
SATF	$\text{Sr}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{Ti}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$

As etapas da síntese das amostras estão resumidas na Figura 9. Para síntese do ST inicialmente adicionou-se o citrato de titânio, em seguida o ácido cítrico e o nitrato de estrôncio e por último o etileno glicol com uma proporção em de 60:40 ácido cítrico:etileno glicol, sob agitação e aquecimento com temperatura final de 80 °C até que ocorra a formação da resina polimérica. Para as amostras dos substituintes, o processo de síntese utilizado foi o mesmo, com uma diferença que consiste na adição do  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  logo após a adição do citrato de titânio, para substituição do  $\text{Ti}^{4+}$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , para a substituição do Sr pela Ag, foi adicionado o  $\text{AgNO}_3$  antes da adição do  $\text{SrNO}_3$  (Figura 9).

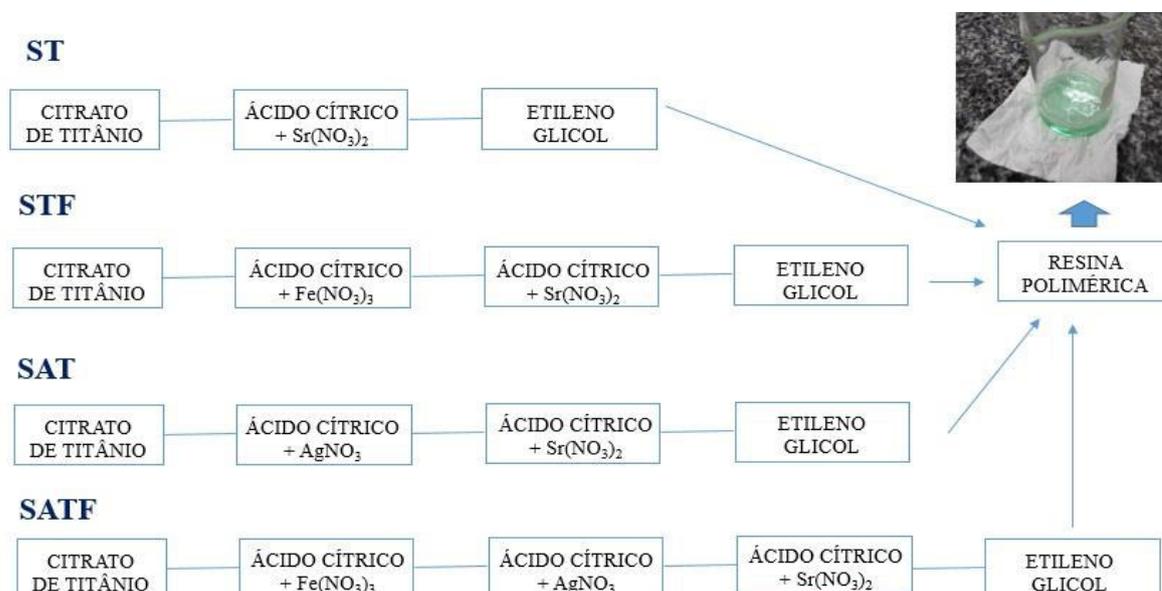


Figura 9 - Metodologia da síntese do ST, STF, SAT e SATF.

Logo após a formação da resina, a mesma foi pré-calcinada a uma temperatura de 300 °C durante 30 minutos com taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Após a pré-calцинаção obteve-se o pó precursor, que foi macerado e peneirado em peneira granulométrica de 270 mesh. Em seguida, o pó precursor foi calcinado a 400, 500, 600

e 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> (Figura 10). A amostra pura também foi calcinada sob 550 °C de temperatura por 2 horas com taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> com intuito de analisar a formação do ST.



Figura 10 - Calcinação da resina polimérica.

### 4.3 - Caracterizações

#### 4.3.1 – Equipamentos

Os equipamentos utilizados na síntese e caracterização das amostras estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - - Equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho.

<b>Equipamentos</b>	<b>Marca e modelo</b>
Agitador magnético	Quimis
Forno Mufla	EDG, modelo F 1800
TG/DTA	Shimadzu modelo DTG-60
Difratômetro de Raio-X	Rigaku modelo Miniflex II
Espectrômetro FTIR	Shimadzu modelo IRPrestige-21
Espectrômetro Raman	RENISHAW
BET	BEL JAPAN
Espectrômetro UV-Vis	Shimadzu modelo UV-Vis 3600

#### ***4.3.1 - Medidas Térmicas***

O pó precursor produzido após a calcinação da resina polimérica a 300 °C por 1 hora foi analisado em um sistema térmico simultâneo TG/DTA Shimadzu, modelo DTG-60, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> com intervalo de temperatura entre 27 °C e 900 °C, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup>, utilizando cadinhos de alumina e massa de 10 mg.

#### ***4.3.2 - Espectroscopia FTIR***

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) foram realizadas em um intervalo de 2000 a 400 cm<sup>-1</sup>, utilizando pastilhas de KBr.

#### ***4.3.3 - Difração de Raios-X (DRX)***

As condições das medidas de difração de raios-X, foram com ângulo 2 $\theta$  variando de 10° a 80° com velocidade angular 0,02°s<sup>-1</sup>, monocromador de grafite pirolítica, anodo de Cu, radiação Cu-K $\alpha$  e geometria Bragg-Brentano. Os picos foram identificados com base na ficha cristalográfica JCPDS 35-0734. O tamanho médio do cristalito foi calculado empregando a equação de Scherrer (Equação 18) por meio do software Origin lab 9.

Os difratogramas de raio-x das amostras calcinadas em 600 e 700 °C, e a amostra ST calcinada a 550 °C, foram refinadas pelo método de Rietveld utilizando o software Match versão 3.0.

#### **4.3.4 - Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro, marca RENISHAW, modelo InVia Raman microscope, com um laser de Ar<sup>+</sup>, potência inicial de 100 mW e comprimento de onda de 514 nm. A potência do laser foi reduzida, com ajuste de 10 %.

#### **4.3.4 - Área superficial específica B.E.T.**

Inicialmente, as amostras foram tratadas a 523 K por 2 horas em um BelprepII, da BEL, com fluxo de N<sub>2</sub> (g), para eliminação de impurezas adsorvidas na superfície. As amostras foram, então, analisadas em um instrumento de adsorção volumétrica BELSORPII, da BEL JAPAN, utilizando N<sub>2</sub>(g) e padrão de He, na temperatura de 77 K.

#### **4.3.5 - Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa**

As amostras calcinadas nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C foram analisadas em, com resolução espectral de 0,2 nm, e faixa de detecção 180-3300 nm, utilizando modo de reflectância difusa.

Para determinar o “band gap” ótico das amostras utilizou-se o método de Wood e Tauc<sup>[60]</sup>. Esse método divide o espectro em três regiões em relação ao “gap”:

- Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton).
- Região B: Região dos valores médios de E.
- Região C: Região dos baixos valores de E.

Normalmente apenas é calculado o valor de E<sub>g</sub>, “Gap” Ótico expresso em eV, a partir de dados da Região A. Que pode ser calculado a partir da equação abaixo:

$$E\alpha = (E - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Em que:

$E$  = energia

$\alpha$  = absorvância

$E_g$  = "Gap" Ótico (eV)

$n = 2$

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das síntese e caracterizações das amostras ST, STF, SAT, SATF.

### 5.1- Síntese

O citrato de titânio produzido a partir da reação do isopropoxi de titânio com o ácido cítrico apresentou densidade de  $1,267 \pm 0,002 \text{ g.ml}^{-1}$  e uma concentração de  $35,4 \pm 0,1 \text{ mg}$  de Ti por grama do citrato de titânio.

Com relação ao rendimento na síntese das amostras com relação ao pó precursor produzido foi: ST 34,2%, STF 43,4, SAT 40,2 %, SATF 48,9 %.

### 5.2 - Caracterização das amostras

#### 5.2.1 - Medidas Térmicas

As curvas TG/DTG e DTA (Figuras 11) e os dados quantitativos, estão descritos na Tabela 4. Analisando as curvas TG/DTG pode-se identificar três etapas de perda de massa e um evento de ganho de massa nas amostras ST e STF referente a oxidação do  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ . O primeiro evento é decorrente da perda de água e liberação de gases adsorvidos na superfície do pó precursor, o segundo e terceiro eventos é referente a decomposição da matéria orgânica formando como subprodutos  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [14, 16, 34].

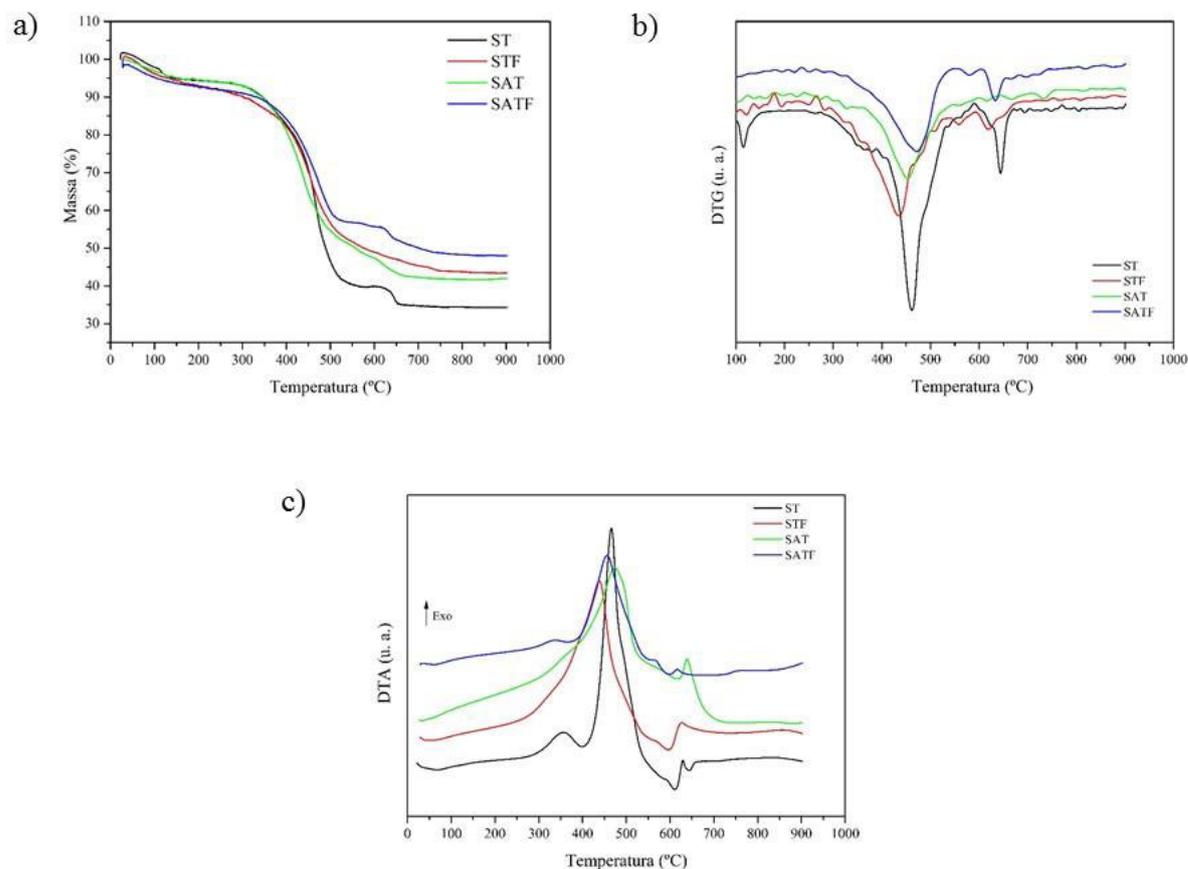


Figura 11 - Curvas Termoanalítica: A) TG e B) DTG.

O pó precursor da amostra SATF apresentou uma perda total de massa de 56,6%, devido os metais substituídos apresentarem peso atômico menor que os adicionados (Tabela 4). Em contrapartida, a amostra STF apresentou uma menor perda de massa que a amostra SAT, apesar da prata apresentar um peso atômico maior que o ferro. Esse evento está relacionado à formação de carbonatos que pode ser favorecida pela diferença entre o estado de oxidação do Fe e o Ti, no caso +3 e +4, respectivamente essa diferença promove um desequilíbrio de carga, resultando no aparecimento de vacância e a formação de fases secundárias com  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ .

Tabela 4 - Descrição dos eventos térmicos das curvas TG

Amostras	Etapas (%)			Perda Total de Massa (%)
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	
ST	6,6	54,6	4,5	65,7
STF	4,6	46,8	5,2	56,6
SAT	5,0	47,0	6,1	58,1
SATF	6,6	42,2	3,2	52,0

Leite, et al <sup>[14]</sup> descrevem as etapas e a reação de formação do ST sintetizado pelo método dos percussores poliméricos. A primeira etapa consiste na ruptura das ligações dos grupos carboxílicos unidentados em temperaturas próximas de 300 °C. A segunda etapa consiste na degradação do poliéster a 300 °C seguido por uma mudança na coordenação dos cátions Sr e Ti a partir da modificação do grupo COO<sup>-</sup> para grupos CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, formando um carbonato misto do tipo Sr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.CO<sub>3</sub> a 450 °C. Este carbonato se decompõe numa faixa de temperatura que varia de 600-700 °C, com uma perda de peso de 8%. Na última etapa ocorre a decomposição, e a formação de SrTiO<sub>3</sub>, a partir do carbonato misto, tal como a reação abaixo:



Analisando as curvas DTA observou-se que a amostra STF promoveu deslocamento do pico de maior intensidade devido à sua decomposição mais rápida. Assim o Fe na estrutura ST atua como um catalisador na decomposição da matéria orgânica (Figura 8). Entretanto, a amostra SATF que possui Fe na sua composição juntamente com a Ag não apresentou deslocamento do pico DTA de maior intensidade, atribuindo a Ag um papel de inibição na liberação da matéria orgânica.

O pico de maior intensidade da curva DTA é característico pela decomposição completa do poliéster formado durante a formação da resina, onde a liberação energética desse evento exotérmico é fundamento na formação da estrutura perovskita, onde o pico de cristalização do ST, ele está sobreposto ao pico desse evento exotérmico<sup>[49]</sup>. Esse pico pode ser deslocado com a variação de concentração e tipo de metais utilizados na síntese, sendo que este comportamento pode ser atribuído à formação de diferentes complexos de citrato metálico, levando às diferentes temperaturas de decomposição do material.

Analisando a energia liberada dos sistemas com diferentes composições, observou-se que, amostra STF apresenta maior liberação de calor (101,60 J), a amostra ST apresentou uma liberação de 71,21 J. As amostras com substituição do Sr pela Ag apresentaram menor liberação de calor, sendo a amostra SAT a que obteve a menor liberação de calor (42,15 J) e para a amostra SATF a liberação de calor foi de 44,15 J. A adição de prata no sistema com ferro promove uma menor liberação de calor esse fato reforça a hipótese da prata formar complexos intermediários com alta estabilidade térmica<sup>[50]</sup>.

### 5.2.2 - Espectroscopia FTIR

Os resultados dos espectros de absorção na região do infravermelho (Figuras 12 a 16) permitiram analisar todos os modos vibracionais ativos e acompanhar a formação do ST e a redução na formação dos carbonatos nas diferentes temperaturas.

Uma perovskita com estrutura cúbica como é o caso do ST deve apresentar três modos vibracionais ativos no infravermelho em que os mesmos são triplamente degenerados com simetria  $F_{1u}$  ( $\nu_1$ -estiramento Ti-O;  $\nu_3$ -deformação O-Ti-O;  $\nu_3$ -modo de rede A-TiO<sub>3</sub>) e um modo óptico inativo de simetria  $F_{2u}$  ( $\nu_2$ -torcional Ti-O<sub>3</sub>). Nos espectros (Figuras 12 e 13) é possível identificar bandas estão definidas na região de 1.572 e 1.385 cm<sup>-1</sup> que pertencem à vibração de estiramento de carboxilas no éster,  $\nu$  (C=O) e  $\nu$ (C-O), respectivamente, 1.707 cm<sup>-1</sup> e que estão relacionadas com o complexo bidentado. Em 855 cm<sup>-1</sup> é possível observar uma banda que pode ser atribuída ao modo vibracional  $\nu$ (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) para a amostra SATF calcinada a 300 °C<sup>[31]</sup>. A banda larga na região de 800 a 400 cm<sup>-1</sup>, é atribuída ao modo vibracional  $\nu$ (M-O) que é característico do poli

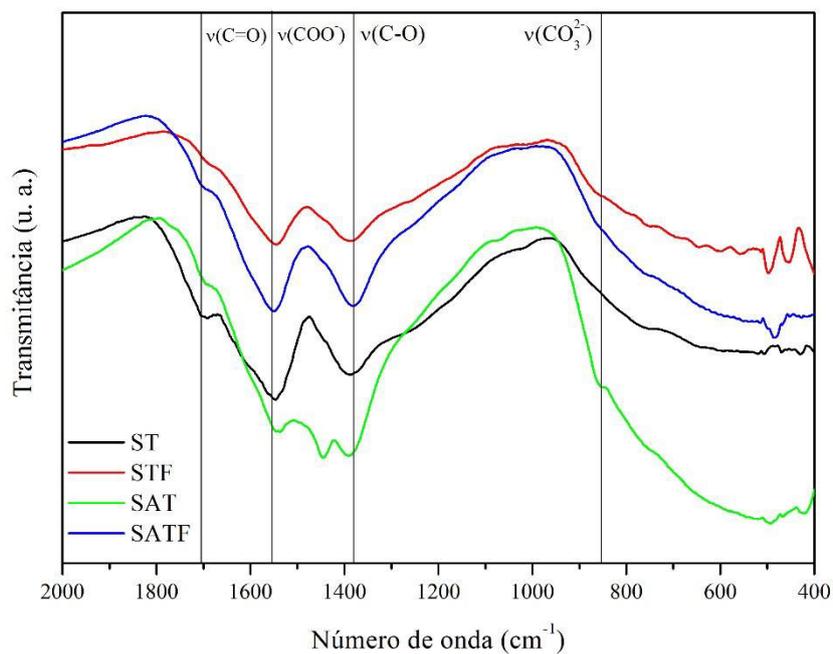


Figura 12 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 300°C.

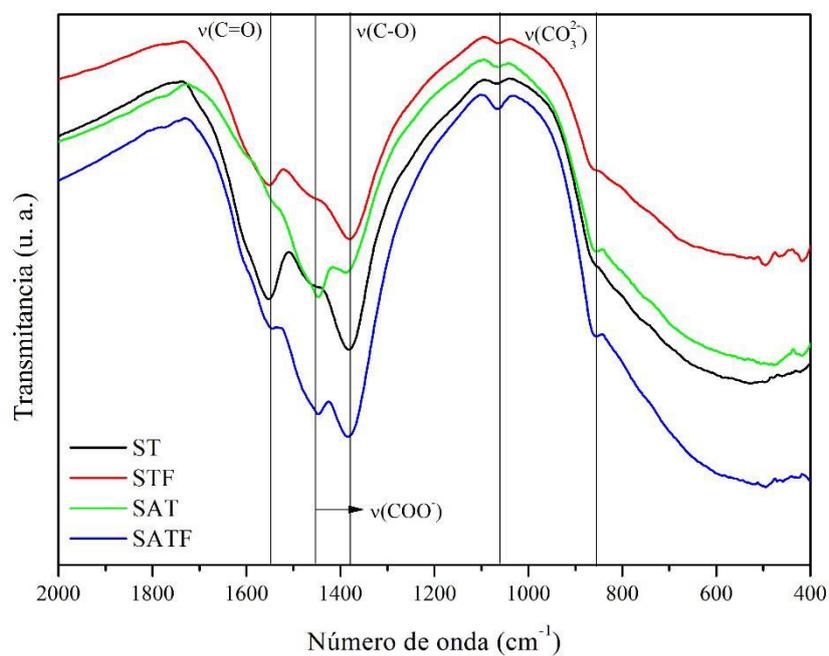


Figura 13 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 400°C.

A partir do cálculo da diferença entre as frequências simétricas  $\nu(\text{C=O})$  e  $\nu(\text{C-O})$  de grupos carboxila, é possível obter três tipos de coordenação: para valores maiores

que  $164 \text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, tem-se uma coordenação unidentada; para valores menores que  $164 \text{ cm}^{-1}$ , e uma configuração bidentada; se os valores são próximos a  $164 \text{ cm}^{-1}$ , uma configuração em ponte <sup>[5]</sup>. Os valores de  $\Delta\nu$  calculados para as amostras calcinadas em  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de  $\Delta\nu$  das amostras

Amostras	$\Delta\nu^1$	
	$300 \text{ }^\circ\text{C}$	$400^\circ\text{C}$
ST	162	172
STF	160	169
SAT	142	147
SATF	160	166

$$\Delta\nu = \nu(\text{C=O}) - \nu(\text{C-O})^1$$

Estes resultados mostram um sistema de coordenação com configuração em ponte para as amostras calcinadas em  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  com exceção da amostra SAT que apresenta configuração bidentada. Em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  a amostra com composição ST mudou seu sistema de ligações para uma coordenação unidentada enquanto as outras permaneceram inalteradas, assim, dependendo do sistema e do formato das bandas, as ligações coordenadas podem coexistir <sup>[5]</sup>.

A partir de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  as amostras apresentam apenas uma banda bem larga em  $1.478 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 14) que é atribuído ao modo de estiramento vibracional do  $\text{CO}_3^{2-}$  que pode ser atribuído ao carbonato misto descrito por Leite, et al <sup>[14]</sup>. Correlacionando esses dados com os resultados obtidos das curvas DTA nessa temperatura, observa-se a combustão completa dos poliésteres formados na resina, portanto, nessa temperatura tem-se a formação dos carbonatos.

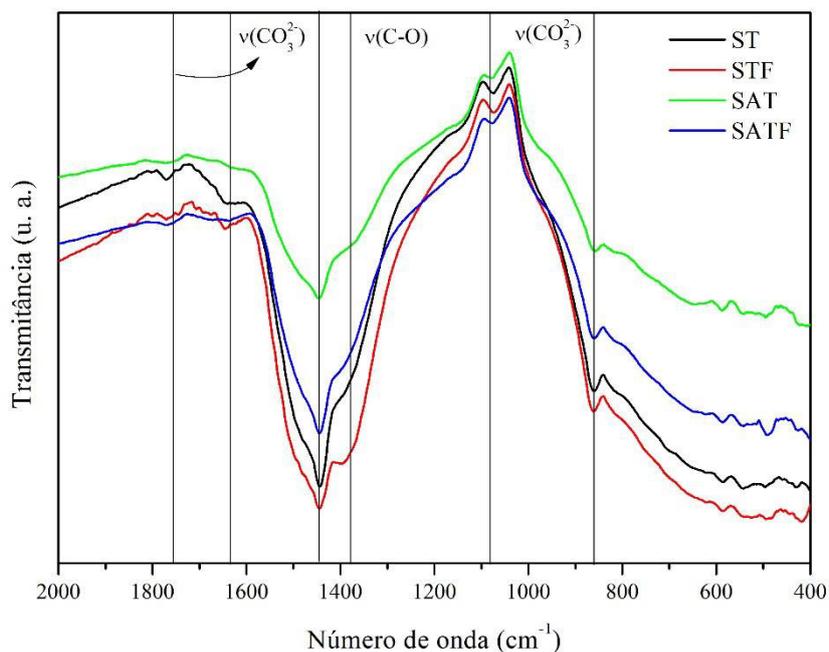


Figura 14 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 500°C.

A partir das calcinações de 600°C e 700°C (Figura 15 e 16) identifica-se uma banda característica de  $\text{CO}_3^{2-}$  em  $1.448 \text{ cm}^{-1}$  que é atribuído ao  $\text{SrCO}_3$ , na amostra STF calcinada a 700°C. Em  $1.439 \text{ cm}^{-1}$  é possível identificar uma banda bem definida referente ao grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  se comparados com as outras composições, esse fato confirma o resultado térmico das curvas TG, pois, a amostra apresentou uma menor perda de massa comparado com as outras amostras.

Com relação aos carbonatos presentes nas amostras em estudo, as calcinações de 700 °C evidenciaram a menor quantidade de carbonato, formando assim, um composto com melhor estrutura e com índices baixos de fases secundárias. A amostra SAT calcinada em 700 °C não apresentou bandas referente a carbonatos, e a amostras SATF

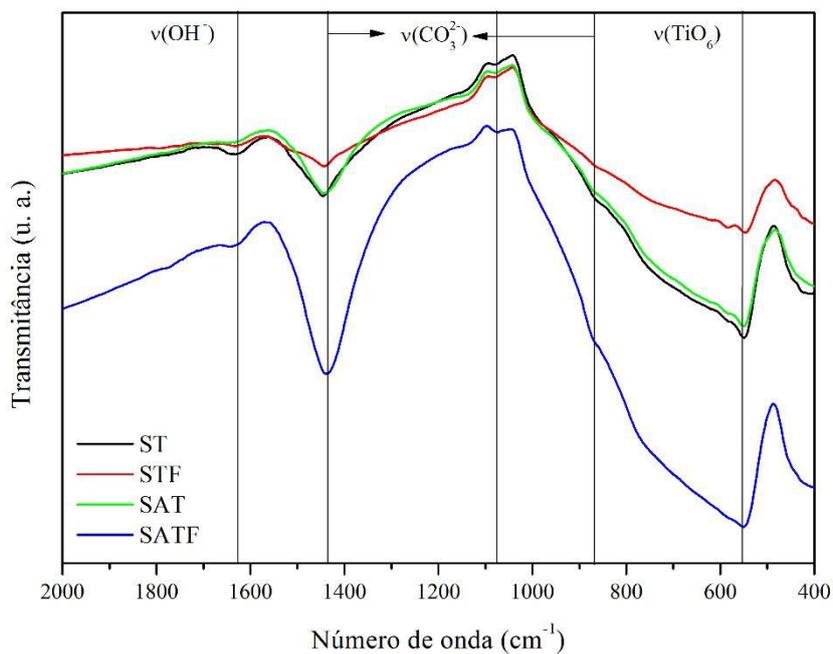


Figura 15 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 600°C.

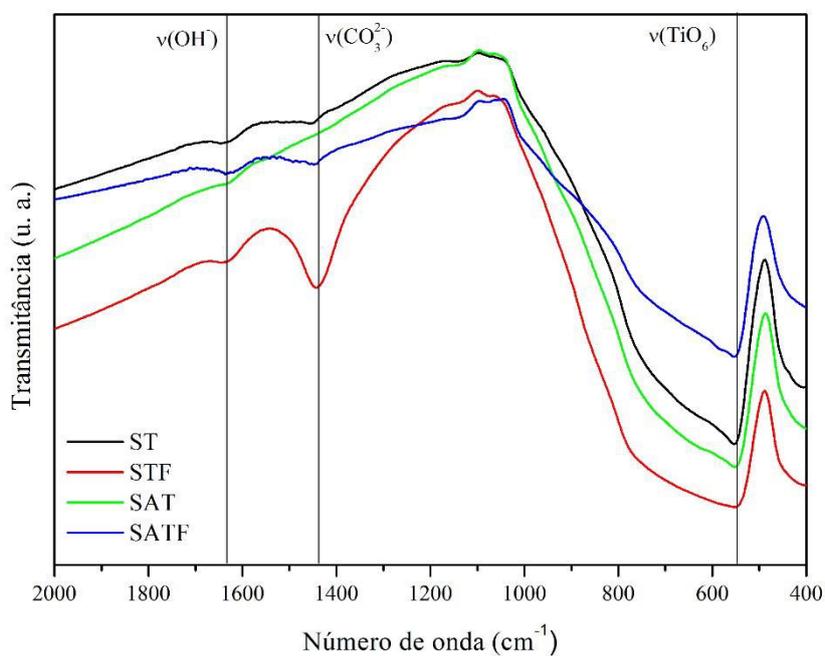
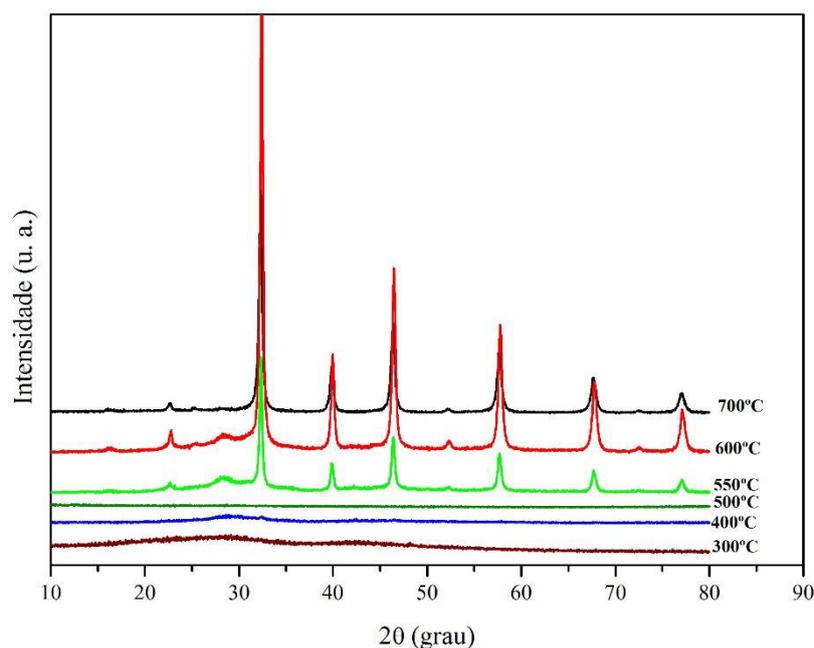


Figura 16 - Espectro IV dos pós precursores calcinado em 700°C.

### 5.2.3 - Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de difração de raio-x, fornece resultados referentes a organização da estrutura de um material a longo alcance. Analisando os difratogramas da amostra ST calcinada em diferentes temperaturas (Figura 17), percebe-se que o pó precursor da amostra ST apresenta maior organização a longo alcance a partir da temperatura de 500 °C, com a formação da estrutura perovskita, ao qual foi identificada a partir da carta cristalográfica JCPDS 35-0734 e 90-06867 referentes a fase cúbica e tetragonal respectivamente.



*Figura 17 - Difratograma do pó precursor da amostra ST calcinada em diferentes temperaturas.*

Os resultados de difração de raio-x dos pós precursores calcinado a 300, 400 e 500 °C apresentam baixa organização a longo alcance e observa-se a presença de  $\text{SrCO}_3$  (JCPDS 90-13802) e de prata metálica na fase cúbica (JCPDS 11-00136) nas amostras SAT e SATF (Figura 18, 19 e 20). A ocorrência da prata como fase secundária pode ser atribuída a uma baixa formação de complexos entre a prata e o ácido cítrico durante a reação de polimerização. Percebe-se também, que a amostra SATF apresenta uma cristalização mais evidente da prata quando comparado com a amostra SAT.

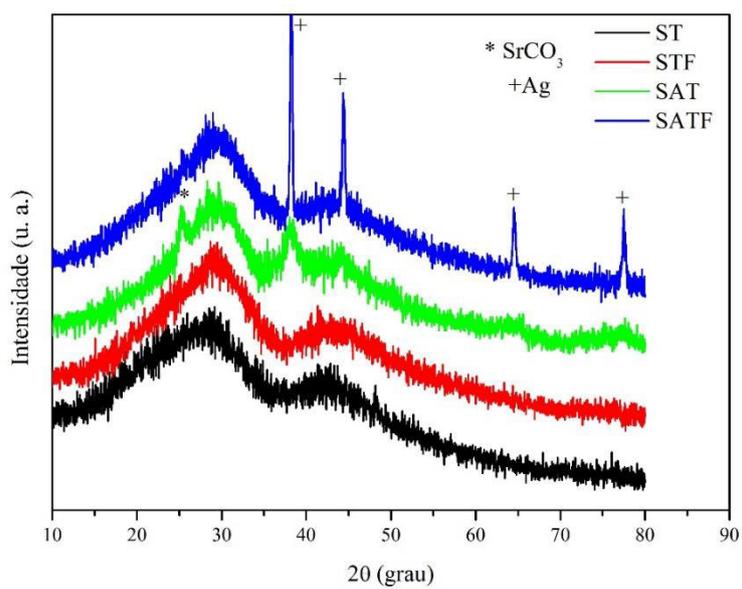


Figura 18 - Difratomogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 300 °C.

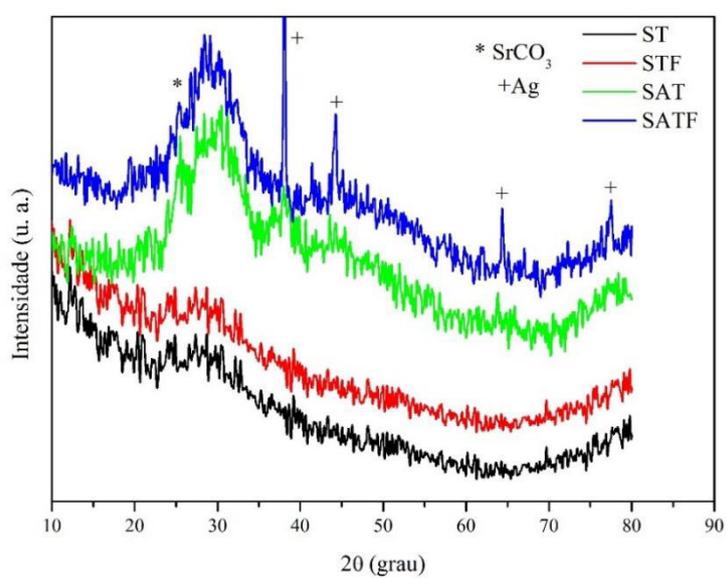


Figura 19 - Difratomogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 400 °C.

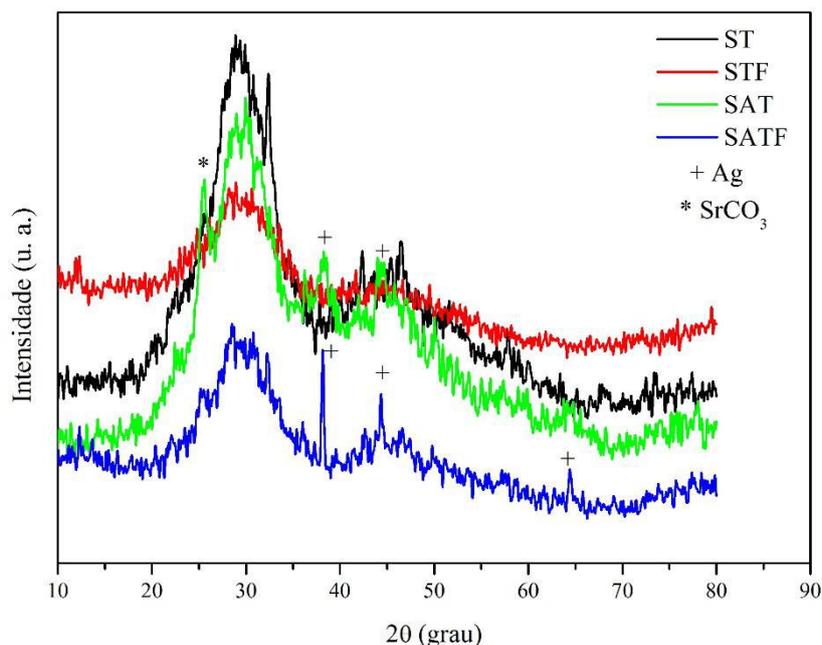


Figura 20 - Difratomogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 500 °C.

As amostras calcinada a 600 e 700 °C (Figura 21 e 22) apresentaram cristalinidade e os picos foram identificadas pela indexação da ficha cristalográfica JCPDS 35-0734 e foi possível confirmar que a estrutura do material sintetizado é referente ao titânio de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) onde o pico de maior intensidade é característico do plano (110), o segundo é característico do plano (200) e o terceiro ao plano (211). No difratograma das amostras calcinadas a 600 °C e 700 °C (Figura 18), no ângulo de 28° podemos identificar um pico largo característico da fase do  $\text{TiO}_2$  referente a fase rutilo (JCPDS 15-12125) e o pico de baixa intensidade próximo ao ângulo de 25° referente ao  $\text{SrCO}_3$ , na amostra SATF no ângulo de 38° podemos identificar um pico que é característica da Ag na forma metálica.

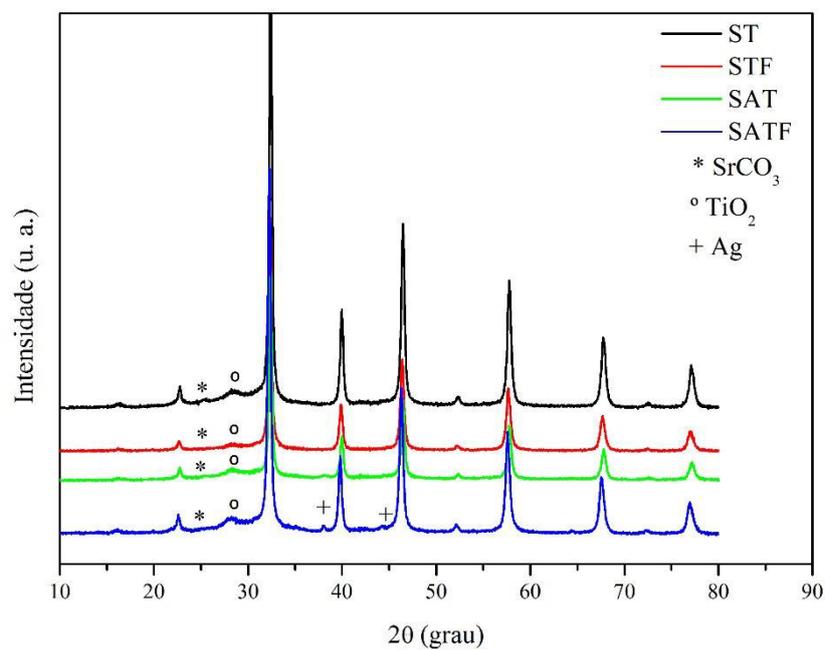


Figura 21 - Difratomogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 600 °C.

Analisando o difratograma (Figura 19) é possível identificar que o pico de maior intensidade sofreu um deslocamento para direita na amostra STF, estando relacionado a compressão da célula unitária <sup>[51]</sup>.

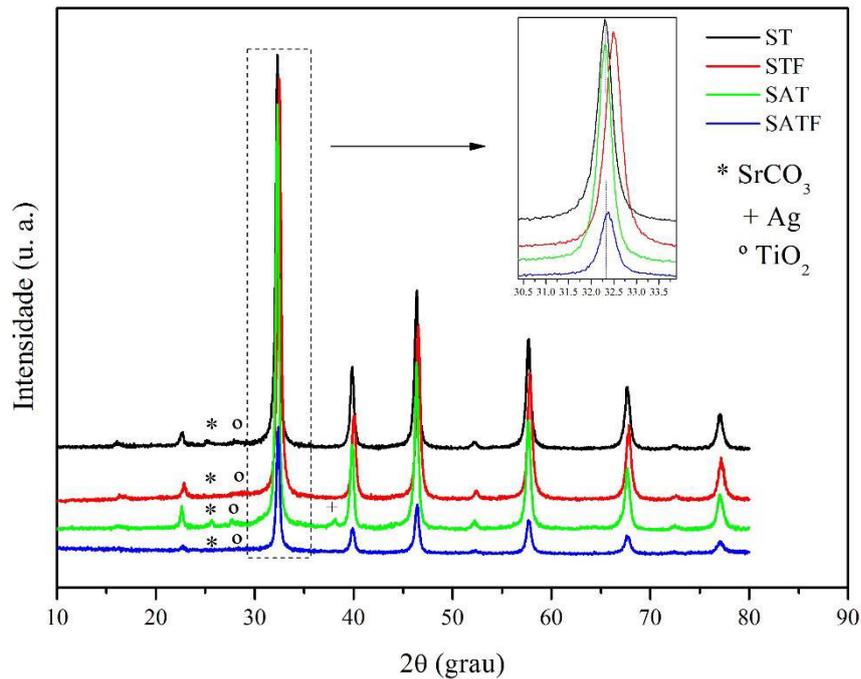
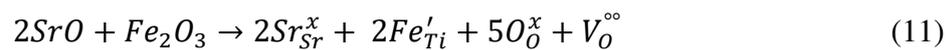


Figura 22 - Difratomogramas de raio-x dos pós precursores das amostras calcinada a 700 °C.

A substituição do formador de rede Ti pelo Fe e do modificador Sr pela Ag, não promoveu modificações do padrão de difração o que significa que os substituintes foram adicionados na rede cristalina. A substituição do Ti pelo ferro foi descrita por Silva et. al<sup>[47]</sup> onde em uma investigação experimental e teórica do efeito dos íons Fe sobre a estrutura local e propriedades eletrônicas e elétricas de SrTiO<sub>3</sub> realizada espectroscopia de absorção de raios-X revelou a presença de “cluster” [TiO<sub>5</sub>] e [TiO<sub>6</sub>] com ligação distorcidas causada pela adição de Fe, mostrou que os íons de ferro do sistema apresentam um estado de oxidação Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>4+</sup> ocupando preferencialmente o sítio do Ti<sup>4+</sup>. Na substituição do Ti<sup>4+</sup> pelo Fe<sup>3+</sup> temos a criação de vacâncias de oxigênio oriundas da diferença de carga, esse evento pode ser descrito na equação abaixo:



A substituição da Ag pelo Sr, também promove a criação de vacâncias de oxigênio oriundas da diferença de carga, onde a Ag se apresenta com NOx

preferencial de +1 e o Sr de +2, o evento de diferença de carga dessa substituição é descrito pela equação abaixo:



Analisando o resultado do tamanho médio do cristalito na tabela 6 percebe-se que o aumento da temperatura de calcinação promoveu a redução no tamanho do cristalito em todas as amostras, quando comparado as amostras que apresentam substituições e a ST, temos que STF e SATF apresentaram redução do tamanho do cristalito onde em SATF a diferença foi mais evidente de 26 % de redução e a amostra SAT ocorreu um aumento do tamanho médio do cristalito de 13 %, podendo ser atribuída a presença da pra como fase secundária.

*Tabela 6 - Resultado do tamanho do cristalito.*

Amostras	Temperatura (°C)	Tamanho do cristalito (nm)
ST	550	54,67(±0,16)
	600	54,67(±0,20)
	700	44,43(±0,15)
STF	600	51,06(±0,12)
	700	41,59(±0,07)
SAT	600	57,52(±0,12)
	700	50,31(±0,13)
SATF	600	48,74(±0,18)
	700	32,65(±0,10)

Os difratogramas de raios-X das amostras que apresentaram maior organização estrutural a longo alcance, foram refinados pelo método de Rietveld com intuito de quantificar as fases presentes em cada amostra e determinar os parâmetros de rede, os parâmetros de ajuste obtidos “Rwp, Rp e  $\chi^2$ ” demonstram que os refinamentos apresentam uma boa qualidade, tendo em vista a quantidade de fases refinadas (Figura 23 e 24). Todas as amostras organizadas a longo alcance foram refinadas e quantificadas com relação a composição de fases, onde se identificou duas fases do SrTiO<sub>3</sub>, a fase cúbica Pm-3m e a tetragonal I4/mcm, ainda identificou-se as fases TiO<sub>2</sub> rutilo e a fase

ortorrômbica do  $\text{SrCO}_3$  para todas as amostras, nas composições com prata identificou-se também a fase cúbica da prata metálica (Tabela 7).

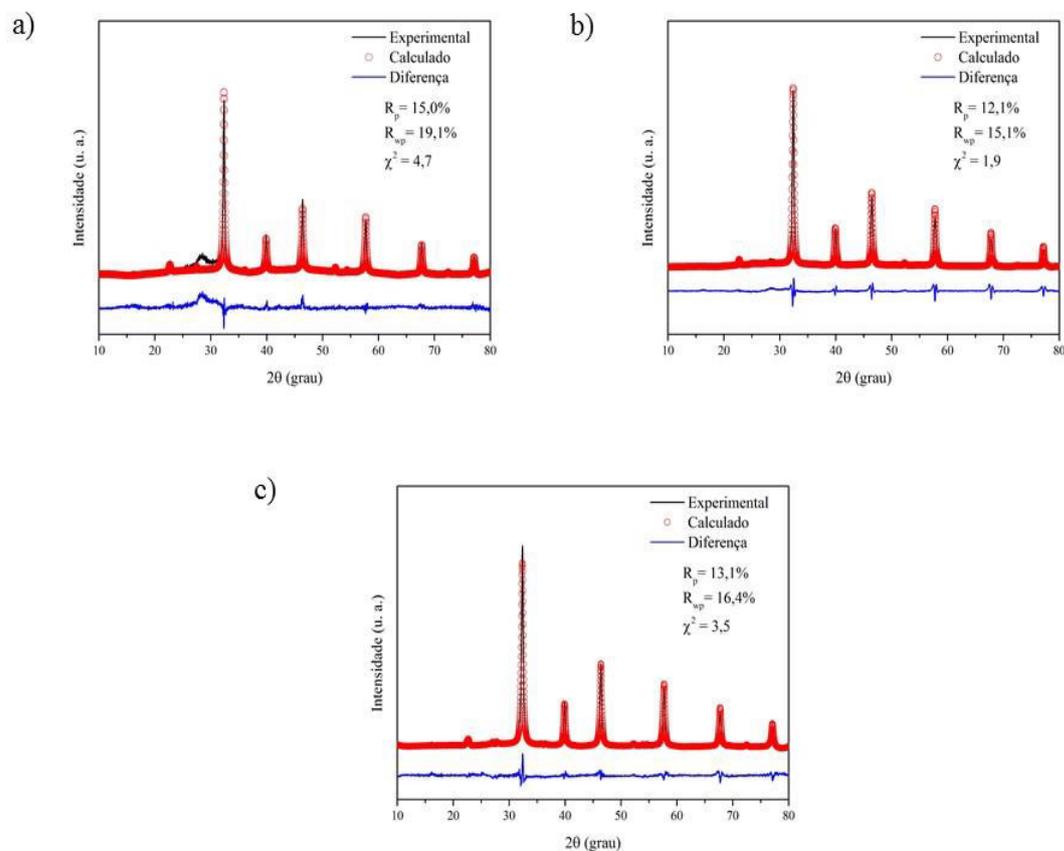


Figura 23 - Refinamento Rietveld dos difratogramas de raio-x do ST calcinado a: a) 550 °C, b) 600 °C, c) 700 °C,

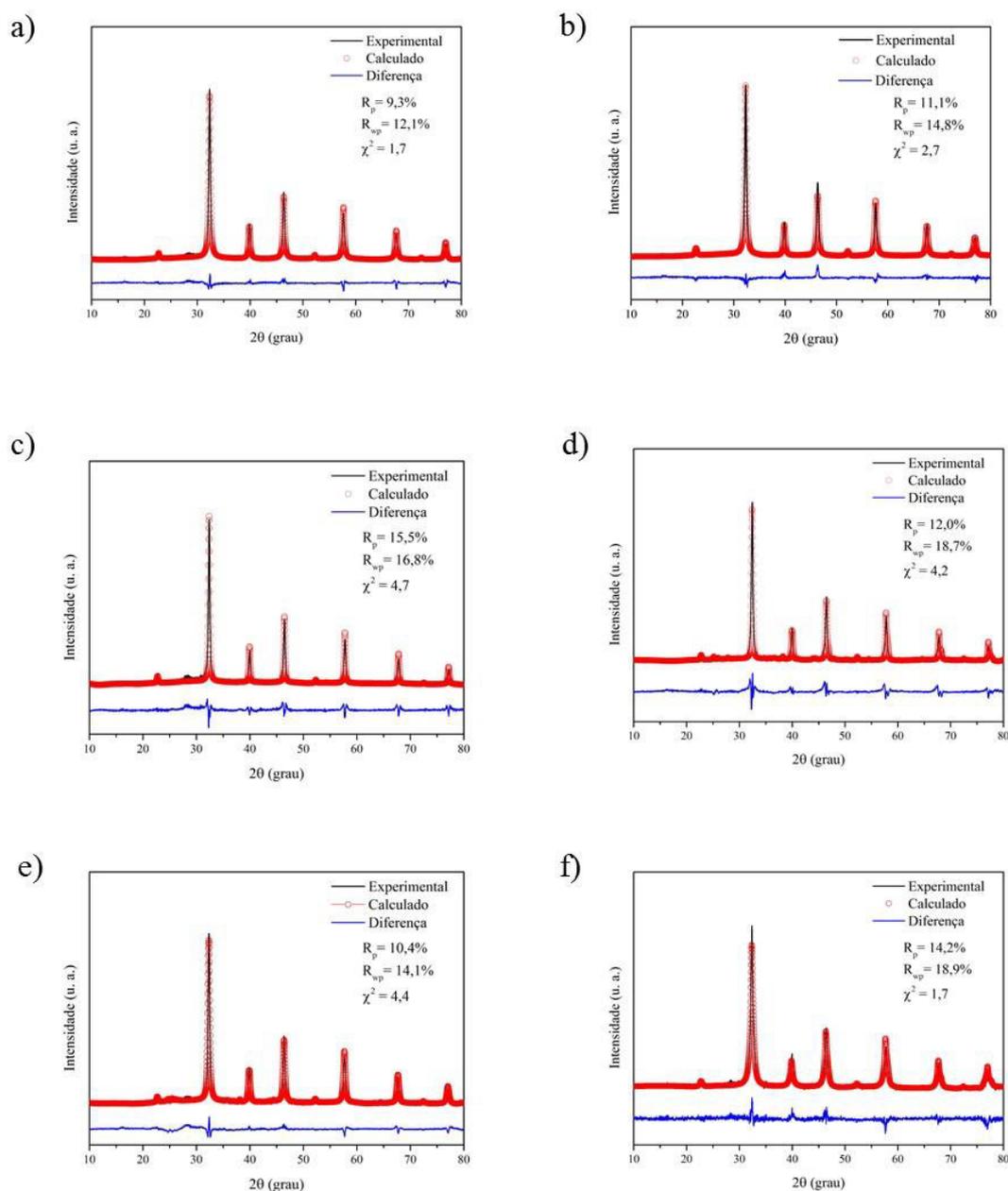


Figura 24 - Refinamento Rietveld dos difratogramas de raio-x das amostras: a) STF calcinada a 600 °C, b) STF calcinada a 700 °C, c) SAT calcinada a 600 °C, d) SAT calcinada a 700 °C, e) SATF calcinada a 600 °C, f) SATF calcinada a 700 °C.

Analisando as composições das fases (Tabela 7) nas amostras calcinadas em diferentes temperaturas, percebemos que o aumento da temperatura de calcinação promove a redução da fase secundária do  $\text{SrCO}_3$ , percebe-se que as amostras SAT e SATF calcinadas a 700 °C não apresentaram  $\text{SrCO}_3$  podendo ser relacionado esse efeito a decorrente da substituição Ag/Sr onde a Ag promoveu durante calcinação uma liberação mais efetiva de  $\text{CO}_2$ . Em contrapartida a amostra STF apresenta percentuais maiores de  $\text{SrCO}_3$ . O resultado do refinamento confirma os resultados de TG/DTG e

infravermelho que a adição do ferro na estrutura SrTiO<sub>3</sub>, promove maior formação de SrCO<sub>3</sub>, e em contrapartida a prata promove menor formação de SrCO<sub>3</sub>. Podemos perceber ainda a presença do TiO<sub>2</sub> rutilo em todas as amostras refinadas com exceção da STF calcinada a 700 °C, o aumento da temperatura de calcinação promoveu a redução na quantidade de TiO<sub>2</sub>. A partir do refinamento pode-se quantificar a ocorrência das fases cúbica e tetragonal do SrTiO<sub>3</sub> que já tem vindo por diversas vezes estudadas por Espectroscopia Raman<sup>[52, 53]</sup>, o que percebemos com os resultados que com o aumento da temperatura de calcinação temos um aumento no percentual da fase tetragonal e uma diminuição da fase cúbica e que a adição de Fe e Ag na amostra SATF promove maior formação da fase tetragonal, resultado da quebra de simetria promovida pela adição do substituintes e na redução organizacional da estrutura a longo alcance.

*Tabela 7 - Composição das amostras a partir do refinamento Rietveld dos difratogramas de raio-x.*

Amostras	Quantidade de fase (%)					
	<i>Pm-3m</i> (35-0734)	<i>I4/mcm</i> (90-06867)	SrCO <sub>3</sub> (90-13802)	Ag (11-00136)	TiO <sub>2</sub> (15-12125)	
ST	550 °C	94,2	0,3	2,5	-	3,0
	600 °C	87,6	9,4	1,8	-	1,2
	700 °C	84,4	14,4	0,8	-	0,4
STF	600 °C	86,6	13,0	0,3	-	0,1
	700 °C	94,9	3,3	1,8	-	-
SAT	600 °C	86,5	8,1	0,8	-	2,6
	700 °C	86,4	10,9	-	0,7	2,0
SATF	600 °C	80,3	15,1	0,3	1,8	2,5
	700 °C	76,6	23,2	-	-	0,2

A tabela 8 temos os parâmetros de rede calculados no refinamento para a fase cúbica e tetragonal, onde a amostra SATF sofreu uma compressão tanto na célula unitária cúbica quanto na tetragonal. Analisando a duas células unitárias a cúbica (*Pm-3m*) representado na Fig. VIa e a tetragonal (*I4/mcm*) representado na Fig 11 percebemos uma inversão de ordem do Sr com Ti sem modificação das posições atômicas na célula cúbica o Sr está localizado no vértice do cubo com contribuição 1/8

para cada átomo já na fase tetragonal temos o Ti localizado nos vértices do tetraedro enquanto que o Sr está localizado nas faces da estrutura.

Tabela 8– Resultado estrutural do refinamento Rietveld dos difratogramas de raio-x das amostras.

Amostras	Fases	Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å <sup>3</sup> )
		a	b	c	
ST	550 °C	<i>Pm-3m</i>	3,905		59,547
		<i>I4/mcm</i>	5,509	7,859	238,513
	600 °C	<i>Pm-3m</i>	3,904		50,502
		<i>I4/mcm</i>	5,505	7,855	238,045
	700 °C	<i>Pm-3m</i>	3,905		59,547
		<i>I4/mcm</i>	5,504	7,855	237,959
STF	600 °C	<i>Pm-3m</i>	3,912		59,868
		<i>I4/mcm</i>	5,514	7,871	239,311
	700 °C	<i>Pm-3m</i>	3,915		60,006
		<i>I4/mcm</i>	5,521	7,877	240,102
SAT	600 °C	<i>Pm-3m</i>	3,905		59,547
		<i>I4/mcm</i>	5,502	7,808	236,363
	700 °C	<i>Pm-3m</i>	3,907		59,638
		<i>I4/mcm</i>	5,506	7,748	234,888
SATF	600 °C	<i>Pm-3m</i>	3,905		59,547
		<i>I4/mcm</i>	5,539	7,806	239,492
	700 °C	<i>Pm-3m</i>	3,905		59,547
		<i>I4/mcm</i>	5,491	7,796	235,057

Na figura 25A temos a célula unitária da fase cúbica (*Pm-3m*) na figura 25B temos a célula unitária da fase tetragonal (*I4/mcm*), temos a diferença estrutural localizada, basicamente na posição do estrôncio (modificador de rede), onde na célula cúbica temos a posição do Sr nos vértices do cubo, na tetragonal o estrôncio se apresenta dentro da célula unitária. A célula cubica apresenta 5 átomos na célula unitária, enquanto que a tetragonal apresenta 10 átomos na estrutura, ou seja, a célula tetragonal e uma versão duplicada da célula cúbica, resultado da redução de simetria.

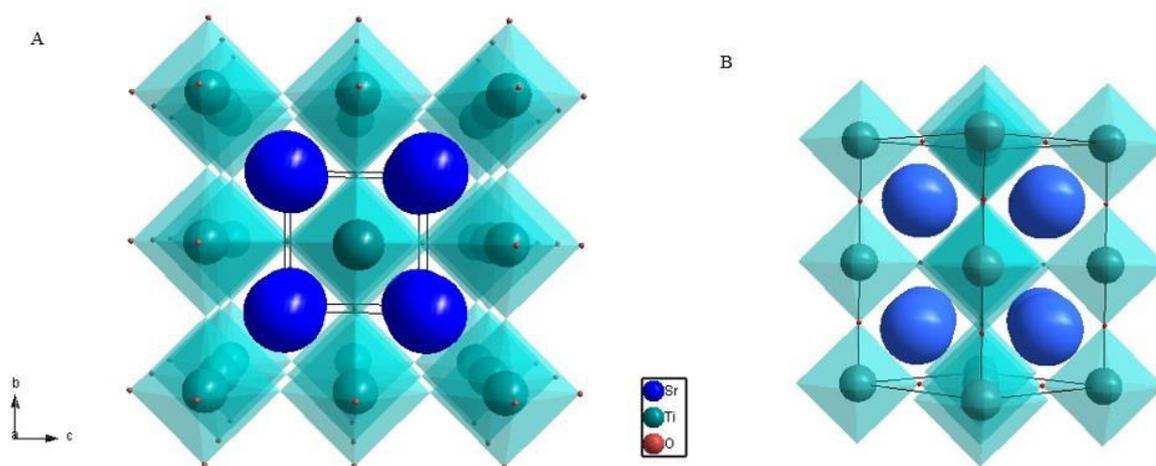


Figura 25 - Célula unitária: A) cúbica e B) tetragonal.

### 5.2.5 - Espectroscopia Raman

Para investigar a simetria dinâmica vibracional dos átomos afim de determinar modificações estruturais as amostras calcinadas em 600, 700 °C e a ST a 550 °C foram submetidas à análise vibracional por espectroscopia Raman, devido a maior organização estrutural a longo alcance. Teoricamente, perovskitas com estrutura cúbica como é o caso do ST, à temperatura ambiente não apresentam bandas vibracionais Raman de primeira ordem, pois, pela regra de seleção Raman, é simetricamente proibido e só deveria existir uma banda característica de segunda ordem, por outro lado, a literatura reporta diversos trabalhos que identificaram bandas de primeira ordem oriundas da coexistência da fase tetragonal, ou distorções promovidas a partir da adição de dopante ou mesmo, pela presença de fase secundária<sup>[53]</sup>. O ST apresenta quatro modos ativos no Raman (88, 175, 546 e 767  $\text{cm}^{-1}$ ) decorrentes da não idealidade de sua estrutura cúbica<sup>[52]</sup>.

Os dados da espectroscopia Raman (Figuras 26, 27 e 28) identificam bandas de segunda ordem característico por serem largas e contínuas enquanto que as de primeira ordem, caracterizam-se por serem finas e bem definidas. O espectro da amostra ST (Figura 22) apresenta bandas de segunda ordem, quanto de primeira caracterizadas por distorções transversais (TO) e longitudinais (LO) e pelo modo vibracional característico do  $\text{SrCO}_3$ .

A amostra ST apresenta um centro não simétrico no octaedro  $[\text{TiO}_6]$  decorrente de distorções e microdeformações estruturais, resultando na formação da fase tetragonal

do SrTiO<sub>3</sub>. Moreira et al<sup>[51]</sup> identificou que apesar da formação de uma estrutura cúbica, o átomo de Ti não está localizado exatamente no centro do [TiO<sub>6</sub>] octaedro resultando na redução da simetria, podendo ser resultado do processo de cristalização e criação de vacâncias de oxigênio.

Com o aumento da temperatura de calcinação percebe-se a redução do modo vibracional referente ao SrCO<sub>3</sub> e uma melhor definição dos modos vibracionais de primeira ordem, provavelmente o resultado da desordem estrutural tanto a curto alcance quanto a longo alcance e do processo de calcinação devido as diferentes temperaturas de síntese.

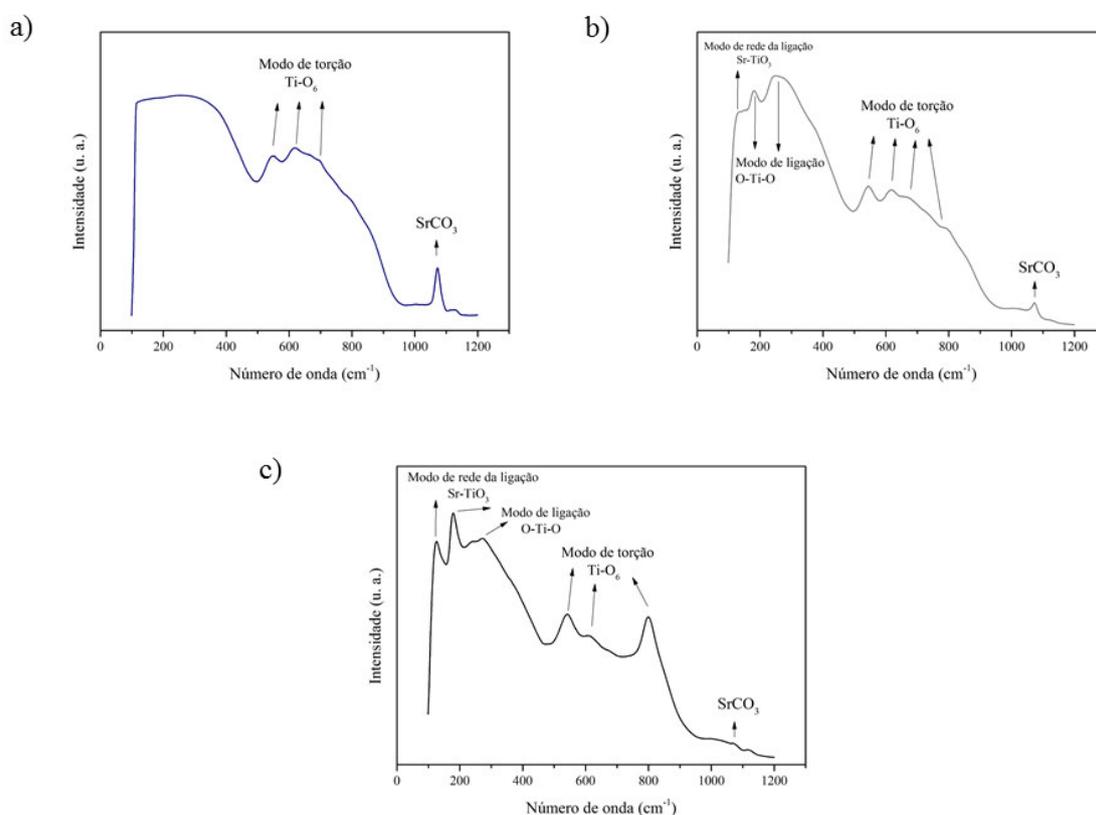


Figura 26 - Espectro Raman do ST calcinado: a) 550 °C, b) 600 °C e c) 700 °C.

Podemos perceber nas figuras 27 e 28 que a adição dos dopantes promoveu uma modificação dos modos vibracionais do ST percebemos que as amostra SAT e SATF tiveram uma modificação do modo TO2 (número de ondas próximo a 119 cm<sup>-1</sup>) que é característico de distorções no sítio Sr-TiO<sub>6</sub> sendo resultado da substituição do Sr pela Ag, percebe que o modo LO4 (número de ondas próximo 800 cm<sup>-1</sup>) que é característico do modo de torção no sítio Ti-O<sub>6</sub>, apresentou uma modificação de intensidade para as amostra STF e SATF sendo resultado da inserção do Fe em substituição ao Ti, na

amostra SAT calcinada a 600 °C além do aumento de intensidade, essa banda sofreu um deslocamento para valores menores sendo atribuído a distorção ocasionada pela ligação  $\text{Ag-TiO}_6$  que devido ao balanço energético modifica as ligação  $\text{Ti-O}$  tendo em vista a diferença de carga entre a  $\text{Ag}^+$  e o  $\text{Sr}^{2+}$ .

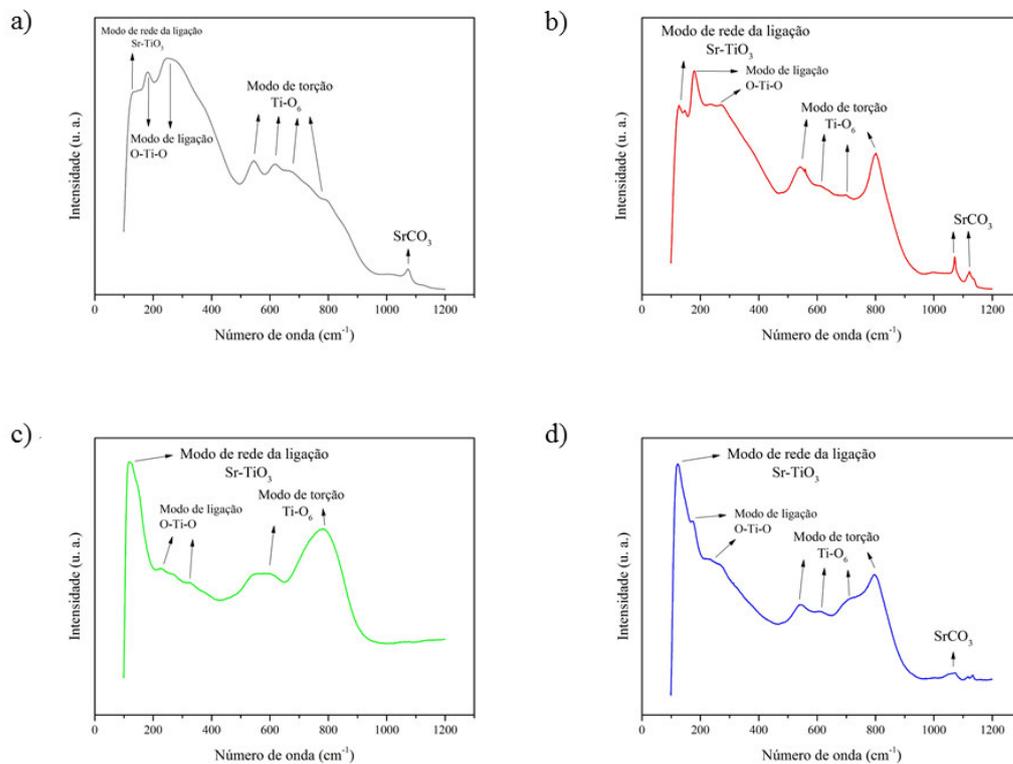


Figura 27 - Espectro Raman das amostras calcinadas 600°C: a) ST, b) STF, c) SAT, d) SATF.

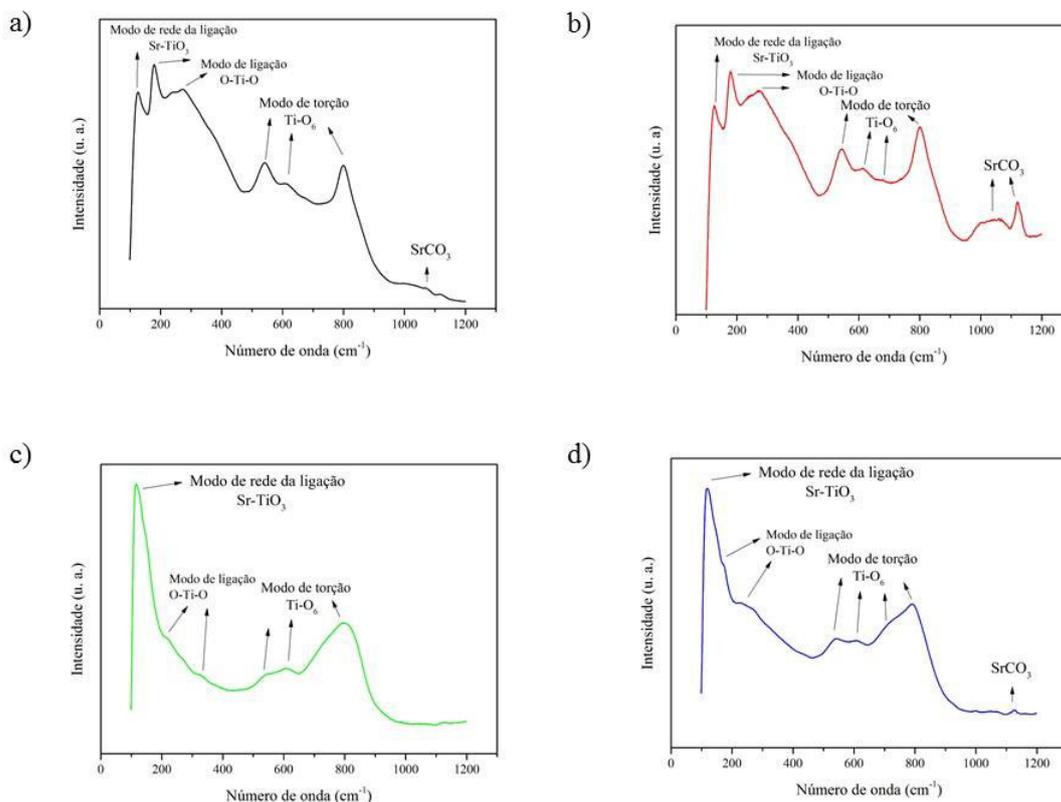


Figura 28 - Espectro Raman das amostras calcinadas 700°C: a) ST, b) STF, c) SAT, d) SATF.

A Tabela 9 resume os modos vibracionais baseados em dados da literatura<sup>[28, 29, 54 - 57]</sup>, a análise dos dados confirma os resultados de infravermelho do refinamento Rietveld dos difratogramas referente a não formação de SrCO<sub>3</sub> nas amostras SAT e SATF, reforçando a hipótese que a substituição Ag por Sr não promove a formação de carbonato. A adição de prata substituindo o Sr (modificador de rede) promoveu um aumento na banda vibracional do modo de rede (Sr-TiO<sub>6</sub>) em 119 cm<sup>-1</sup>, sendo resultado da inserção da mesma na estrutura cúbica, e a modificação do modo de torção (Ti-O<sub>6</sub>) do tipo LO3 em 799 e 792 para as amostras SAT e SATF respectivamente, resultando em uma desordem estrutural a curto alcance. Em contrapartida esperava-se que a amostra STF sofresse modificações estruturais tendo em vistas que apresentou 43,3% da fase tetragonal segundo o refinamento Rietveld, o que ocorreu na realidade foi o inverso obtvemos uma redução nos modos de primeira ordem o que segundo Van Minh e Doan<sup>[57]</sup> esse efeito é resultado da interação dos octaedros [FeO<sub>6</sub>] e [TiO<sub>6</sub>], promovido pela competição do dopante Fe em um determinado sitio da estrutura SrTiO<sub>3</sub>, uma vez que a frequência do modo de Raman está relacionado com a constante de força e a massa, com a modificação da massa na amostra STF, promove uma diminuição ou um

aumento da substituição parcial de espécies iônicas mais onde resultando em mudanças no espectro de Raman, tais como a aparência de fônons a partir de pontos próximos a zona de Brillouin.

*Tabela 9 – Dados dos modos vibracionais das amostras.*

Modos vibracionais	ST		STF		SAT		SATF	
	600°C	700°C	600°C	700°C	600°C	700°C	600°C	700°C
Modo de rede Sr-TiO <sub>3</sub>	128	128	119	121	119	119	119	119
Modo de ligação O-Ti-O	178	178	178	180	-	-	178	173
	260	-	277	-	225	214	225	-
	-	-	-	-	325	261		261
	546	542	539	539	-	543	542	539
Modo de torção Ti-O <sub>6</sub>	618	619	-	-	-	609	-	618
	670	-	-	-	-	-	-	-
	765	734	801	800	777	799	704	792
Sr-CO <sub>3</sub>	1070	1122	1069	1122	-	-	1072	-

### 5.2.6 - Área superficial específica ( $S_{BET}$ )

Os resultados de área superficial específica das amostras calcinadas a 600 e 700 °C são resumidos na Tabela 10. Observou-se que o aumento da temperatura de calcinação promoveu a redução da área superficial específica das amostras. A adição dos substituintes promoveu a redução da área superficial, onde a amostra SAT apresentou a menor área dentre as amostras,

Com relação ao diâmetro médio dos poros ( $P_{BET}$ ), pode-se perceber que a substituição Ti/Fe e Sr/Ag promoveu um aumento no diâmetro dos poros, enquanto o aumento da temperatura de calcinação promoveu a redução, com exceção da amostra SAT que apresentou um aumento do diâmetro dos poros, sendo resultado do aumento da quantidade de aglomerados, como é caso da Ag que foi identificada na amostra como fase secundária. De acordo com a IUPAC sólidos com diâmetro de poros entre 2 nm e 50 nm são classificados como mesoporoso, sendo assim podemos determinar que as amostras são mesoporosas<sup>[57 - 58]</sup>.

O aumento da temperatura de calcinação promoveu a redução do volume do poro das amostras com exceção da amostra SATF, em que o aumento da temperatura de calcinação promoveu o aumento do volume do poro, essa diferença pode ser atribuída a inserção da Ag na estrutura, como já descrito nos difratogramas raio-x a amostra SATF calcinada a 600 °C apresenta a Ag e SrCO<sub>3</sub> como fase secundárias, com a elevação da temperatura de calcinação para 700 °C, ocorre inserção da Ag na estrutura perovskita e a eliminação do SrCO<sub>3</sub>.

*Tabela 10 - Valor da área superficial ( $S_{BET}$ ), Volume do poro e tamanho das partículas para as amostras calcinadas 600 e 700°C.*

Amostras	Temperatura de calcinação (°C)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume do poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$P_{BET}$ (nm)
ST	600	35,84	8,23	6,04
	700	21,54	4,94	5,37
STF	600	31,24	7,18	7,65
	700	15,77	3,62	5,89
SAT	600	19,16	4,40	5,49
	700	10,47	2,41	7,77
SATF	600	21,80	5,01	7,58
	700	33,92	7,79	5,53

Filho <sup>[59]</sup> afirma que a aplicação de óxidos com estrutura perovskitas se torna muito limitada na aplicação em processos de catalise heterogênea quando a área superficial é inferior a 5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Segundo Silva<sup>[34]</sup> a relação entre o tamanho do cristalito ( $T_{\text{cristalito}}$ ) e o diâmetro de poros ( $P_{BET}$ ), traz um indicativo que com o aumento do valor dessa relação reflete uma maior aglomeração de fases secundárias. Desta forma, analisando a tabela 11 verifica-se que, com o aumento da temperatura de calcinação, as amostras se tornam mais aglomeradas, com exceção da amostra STF em que o aumento de temperatura promoveu a redução da aglomeração. Comparando todas as amostras observa-se que a adição dos substituintes, promoveu um aumento na aglomeração, onde a amostra SATF calcinada a 700 °C apresentou o menor valor; esse resultado pode ser um reflexo da modificação estrutural da perovskita causado pela substituição dos íons.

*Tabela 11 - Relação entre o tamanho do cristalito ( $T_{cristalito}$ ) e o diâmetro de poros ( $P_{BET}$ ) das amostras calcinadas a 600 e 700 °C.*

Amostras	Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho médio do cristalito ( $T_{cristalito}$ ) (nm)	$P_{BET}$ (nm)	$T_{cristalito}/P_{BET}$
ST	600	54,6707	6,04	9,05
	700	44,4391	5,37	8,27
STF	600	51,0651	7,65	6,67
	700	41,5903	5,89	7,06
SAT	600	57,5271	5,49	10,47
	700	50,3118	7,77	6,47
SATF	600	48,7421	7,58	6,43
	700	32,6547	5,53	5,90

### **5.2.7 - Espectroscopia UV-Vis de Reflectância Difusa**

Os resultados de espectroscopia UV-Vis das amostras confirmam que o mesmo apresenta uma baixa organização estrutural em temperatura mais baixa e uma alta organização estrutural em altas temperaturas (Figura 29). O “band gap” dos sistemas calculado a partir dos dados de UV-Vis mostram que ele aumenta diretamente com o aumento da temperatura de calcinação. Resultado já esperado pelo fato de sistemas com mais desorganização, apresentarem sobreposições de níveis eletrônicos, identifica-se o aparecimento da cauda “Urbach” que é característico do desvio da curva de absorção representando uma desordem a curto alcance [46, 60 - 63].

Os espectros evidenciam que as amostras com os substituintes apresentam uma cauda de absorção que inicia na região do visível terminando na região do ultravioleta, sendo resultado da sobreposição de bandas que apresentam diferentes band gap entre as bandas de valência e condução. Analisando os resultados das amostras calcinadas em 500°C (Figura 21B) temperatura na qual, o carbonato misto inicia a decomposição para a formação do ST é possível identificar o aparecimento da cauda de absorção no visível, no entanto, a amostra SAT, ocorre o aparecimento de uma banda larga na região visível sendo referente à prata, pois, a mesma está cristalizada na forma cúbica e

confirmada nos resultados de raios-X, e por apresentar gap de absorção na região do visível.

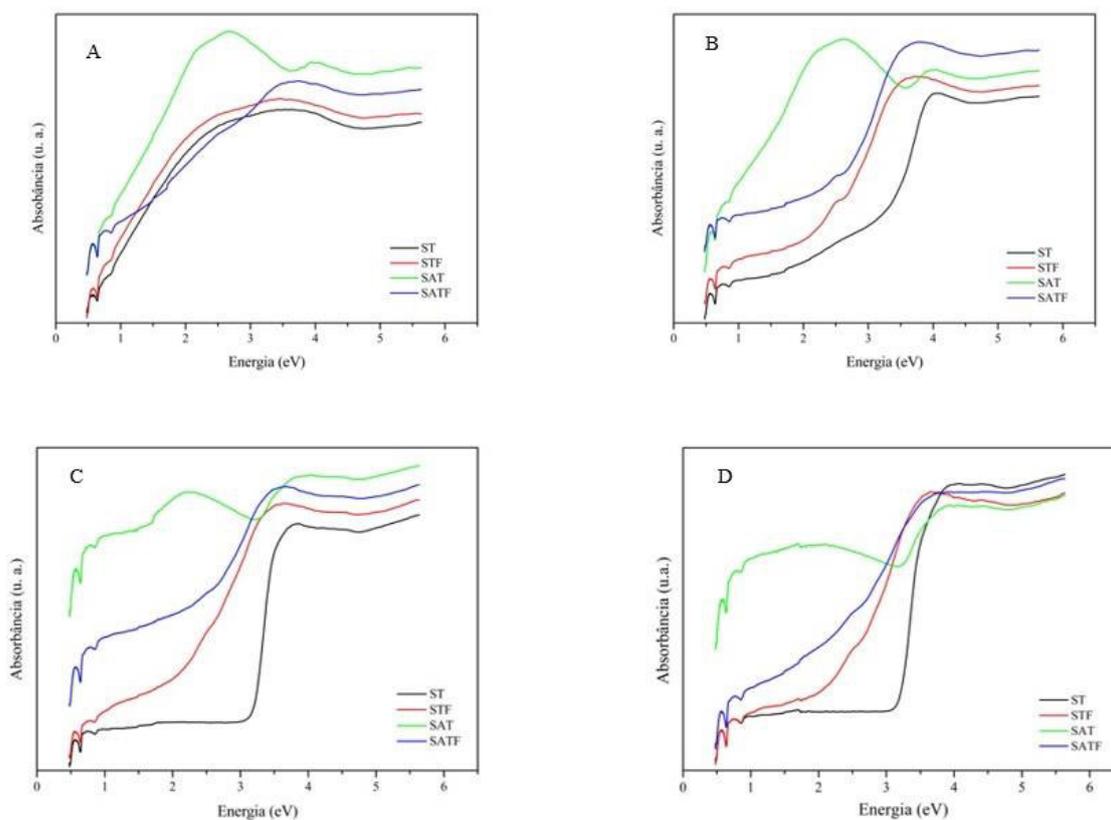


Figura 29 - Espectros UV-Vis de reflectância difusa dos pós precursores calcinado: A) 400°C B) 500°C C) 600°C D) 700°C.

Em baixas temperaturas observa-se uma banda bem larga na amostra com Sr/Ag, confirmando a presença da prata na forma cristalina, ou seja, a mesma não está ligada na forma de complexo no pó precursor. Esse dado também reforça a ideia da dificuldade em complexar a prata devido ao efeito estérico promovido pelo seu volume atômico. Em contrapartida, não foi possível identificar evidências da mesma banda para a amostra com SATF apesar dos dados de raios-X mostrarem a presença da prata na forma cristalina em baixa temperatura, desse modo, é possível atribuir esse efeito a absorção do ferro que ocorre na mesma região do espectro da prata.

Analisando Figura 30 pode-se propor que o ferro promove uma redução do “band gap” do material para a região do visível. A adição de Fe como dopante é uma maneira eficiente de alterar o “band gap” de materiais semicondutores para a região visível [64]. Rothschild et.al[65] propõem que a mudança na energia de “band gap” ST

com substituição de Ti/Fe é devido às bandas de valência e de condução adicionais derivadas em grande parte dos estados de oxidação  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

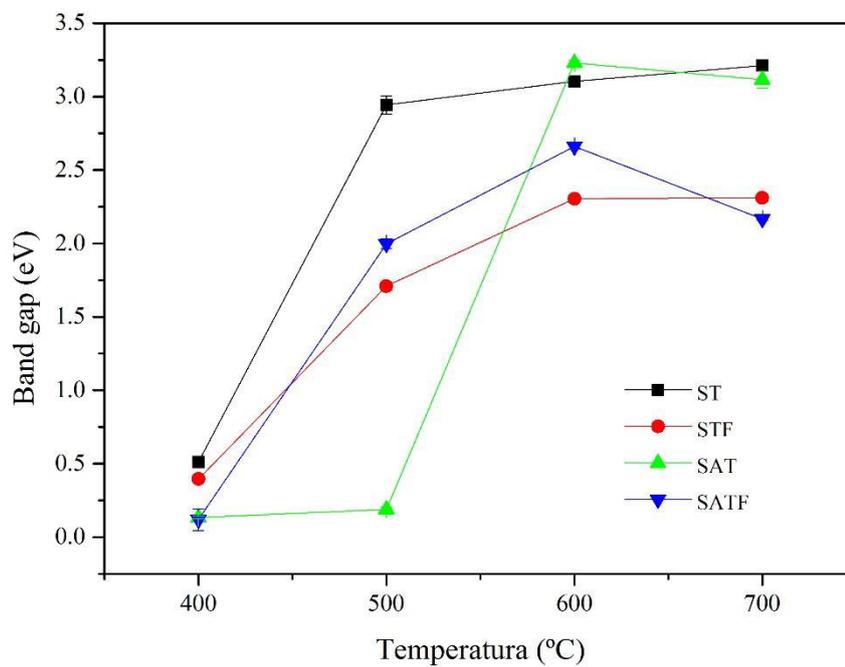


Figura 30 - Variação do Band gap com a temperatura de calcinação.

## 6- CONCLUSÕES

Diante do exposto, é possível concluir que a síntese das amostras, pelo método dos precursores poliméricos foi obtida com êxito. Obteve-se material com escala nanométrica, e com alta conformidade como os dados da literatura.

Estruturalmente todas as amostras apresentaram organização a longo e a curto alcance, com a presença do  $\text{SrCO}_3$  como fase secundária e distorções caracterizando a fase tetragonal para as amostras calcinadas a partir de  $600^\circ\text{C}$ . Nas amostras calcinadas em  $400$ ,  $500^\circ\text{C}$  e pó precursor todas apresentaram estrutura amorfa. Os dados do refinamento Rietveld apresentaram boa conformidade e baixa diferença dos padrões de rede, levando a conclusão que os substituintes não exercem modificações estruturais na célula unitária do ST.

A adição de prata não forma complexos com o pó precursor, resultando na presença da mesma na sua forma cúbica nas duas amostras que contem a prata na composição. A prata não foi eficaz na redução do “band gap” do ST.

A adição de ferro promove um deslocamento do pico de cristalização do ST e menor liberação perda de massa comparado com a amostra ST. O ferro obteve formação mais característica de carbonatos na sua composição, promoveu uma leve contração no tamanho do cristalito e foi eficiente na redução do “band gap” do ST.

A substituição Ag pelo Sr, promoveu maior liberação de  $\text{CO}_2$  durante a calcinação resultando na, não forma de  $\text{SrCO}_3$ . As substituições promoverão distorções estruturais resultando no aumento da quantidade da fase tetragonal.

Todas as amostras apresentam características de um material mesoporoso, a adição dos substituintes promoveu a redução da área superficial da estrutura  $\text{SrTiO}_3$ .

A adição em comum da prata e do ferro, não apresenta a mesmas características das amostras com somente prata ou ferro, em contrapartida foi a amostra que apresentou menor perda de massa na curva TG o menor “band gap”.

## 7- PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de RMN da resina polimérica de sistemas com múltiplas dopagens;
- Estudo térmico da resina polimérica de sistemas com múltiplas dopagens;
- Realizar estudo colorimétrico para avaliar a aplicação como pigmento cerâmico;
- Realizar estudo de fotoluminescência dos sistemas estudados;
- Analisar as propriedades elétricas e magnéticas;
- Sintetizar novos sistemas tendo como base o  $\text{SrTiO}_3$ , caracterizar e aplicar;
- Realizar estudo teórico para elucidar e prever modificações estruturais na superfície do  $\text{SrTiO}_3$  promovida pela adição de substituintes,

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Artigo

Thermal, structural and optical study of SrTiO<sub>3</sub> doped with Ag and Fe synthesized by the method of polymeric precursors. Em submissão ao “Journal of Alloys and Compounds – Elsevier”.

- Resumo em congresso

“Influence of doping (Fe and Ag) on the structural and photocatalytic properties of SrTiO<sub>3</sub>”. Aceito para apresentação em 2015 no XIII Encontro da SBPMat na área “Sol-Gel Materials: From Fundamentals to Advanced Applications”.

“Synthesis and characterization of catalysts of the type SrTiO<sub>3</sub>, SrTi<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>, Sr<sub>0,9</sub>Ag<sub>0,1</sub>TiO<sub>3</sub>, Sr<sub>0,9</sub>Ag<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>”. Apresentado em 2014 no XIII Encontro da SBPMat na área Sol-Gel Materials: From Fundamentals to Advanced Applications.

## REFERÊNCIAS

- 1 MESQUITA, A. **Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R = Ba, La)**. 2011. 185f.. Tese(Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 2 LAZARO, S. R. et al. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in  $CaTiO_3$ . *Materials Chemistry and Physics*, 9523 (2002).
- 3 SILVA, M. R. S. **Obtenção de pós e filmes finos do sistema  $SrTiO_3:Nd$** . 2010.220f.. Tese(Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- 4 SILVA, M. R. S. et al. Thermal and structural characterization of  $SrTi_{1-x}Nd_xO_3$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, n. 2, p. 559–564, 2009.
- 5 OLIVEIRA, A. L. M. **Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de  $SrSn_{1-x}TiO_3$** . 2013. 215f.. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
- 6 HAO, Y. et al. Highly dispersed  $SrTiO_3$  nanocubes from a rapid sol-precipitation method. *Nanoscale*, v. 6, n. 14, p. 7940–6, 2014.
- 7 LI, H. et al. Roles of  $Cr^{3+}$  doping and oxygen vacancies in  $SrTiO_3$  photocatalysts with high visible light activity for NO removal. *Journal of Catalysis*, v. 297, p. 65–69, 2013.
- 8 CHEN, X.G. et al. Comprehensive study of the resistance switching in  $SrTiO_3$  and Nb-doped  $SrTiO_3$ . *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 12, p. 122102-1–122102-3, 2011.

- 9 OLIVA, C. et al. Effect of M ion oxidation state in  $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  perovskites in methane catalytic flameless combustion. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 245, p. 55 -61, 2006.
- 10 GARCÍA-LÓPEZ, E. et al.  $\text{SrTiO}_3$ -based perovskites: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas–solid regime under simulated solar irradiation. **Journal of Catalysis**, v. 321, p. 13–22, 2015.
- 11 NIISHIRO, R. et al. Applied Catalysis B : Environmental Hydrothermal-synthesized  $\text{SrTiO}_3$  photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  evolution and application to overall water splitting. “**Applied Catalysis B, Environmental**,” v. 150-151, p. 187–196, 2014.
- 12 WANG, L. et al. The photocatalysis and mechanism of new  $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ . **Solid State Sciences**, v. 31, p. 85–90, 2014.
- 13 PONTES, D. S. L. et al. Influence of a co-substituted A-site on structural characteristics and ferroelectricity of (Pb, Ba, Ca) $\text{TiO}_3$  complex perovskites: analysis of local-, medium- and long-range order. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 69, n. 3, p. 605–616, 2014.
- 14 LEITE, E. R. et al. Influence of Polymerization on the Synthesis of  $\text{SrTiO}_3$ : Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition. **Ceramics International**, v. 21, p. 143-152, 1995.
- 15 LEITE, E. R. et al. Influence of Polymerization on the Synthesis of  $\text{SrTiO}_3$ : Part II . Particle and Agglomerate Morphologies. **Ceramics International**, v. 21, p. 153–158, 1995.
- 16 SILVA, L. F. et al. Synthesis and thermal decomposition of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0,0 \leq x \leq 0,1$ ) powders obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 173–177, 2009..

- 17 MUCCILLO, R. Electrical conductivity of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x=0, 0.5$  and  $1$ , polycrystalline compounds in the  $300\text{--}500\text{K}$  range. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 5, p. 1204–1211, 2012.
- 18 CHOW, C. L. et al. Oxygen-sensing property of sol-gel-derived  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  thin films with different iron concentrations ( $x=0.2\text{--}0.8$ ). **Thin Solid Films**, v. 542, p. 393–398, 2013.
- 19 MOREIRA, M. L. **Titanatos de Alcalinos Terrosos: a ordem associada à desordem**. 2010.136f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- 20 TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para geração de gás de síntese**. 2010. 220f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 21 SHI, J.; GUO, L.  $\text{ABO}_3$ -based photocatalysts for water splitting. Progress in Natural Science: **Materials International**, v. 22, n. 6, p. 592–615, 2013.
- 22 ATKINS; P. et al. **Inorganic Chemistry**. 5ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010. 798p.
- 23 HOUSE, J. E. **Inorganic Chemistry**. San Diego: Academic Press, 2008. 839p.
- 24 TREPAAKOV, V. et al. Synthesis , structure and properties of heavily Mn-doped perovskite-type  $\text{SrTiO}_3$  nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**. v. 143, p. 570–577, 2014.
- 25 AMICO, N. R. D. et al. First principles calculations of the band offset at  $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$  interfaces. **Applied Physics Letters**. v. 141606, n. 2012, p. 0–4, 2013.
- 26 CASTRO, D. D. et al. Raman spectroscopy study of the interface structure in  $(\text{CaCuO}_2)_n/(\text{SrTiO}_3)_m$  superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 19, p. 191-193, 2013.

- 27 PREETHI, K. R. S. M. et al. Synthesis dependent characteristics of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0.03, 0.05, 0.07$  and  $0.09$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 192, p. 296–304, 2012.
- 28 YAO, D. et al. Raman scattering and room temperature ferromagnetism in Co-doped  $\text{SrTiO}_3$  particles. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 22, p. 9233–9236, 2011.
- 29 MALETIC, S. et al. Dielectric measurements, Raman scattering and surface studies of Sm-doped  $\text{SrTiO}_3$  single crystal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 496, n. 1-2, p. 388–392, 2010.
- 30 IANCULESCU, A. et al. Investigation of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ceramics prepared from powders synthesized by the modified Pechini route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 3655–3658, 2007.
- 31 OLIVEIRA, A. L. M. et al. Effect of the composition on the thermal behaviour of the  $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  precursor prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, n. 2, p. 565–572, 2013.
- 32 LUCENA, G. L. et al. Structural changes in Fe-doped  $\text{SrSnO}_3$  perovskites during thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 137–144, 2013.
- 33 PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline: Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. 1967.
- 34 SILVA, L. F. **Síntese e caracterização do composto  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  nanoestruturado**. 2009. 182f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009
- 35 SANTOS, G. L. L. **Perovskitas de  $\text{SrSnO}_3$ :Fe depositadas sobre suportes comerciais para redução de NO**. 2013. 109f.. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

36 DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípio e aplicação da análise térmica**. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

37 MATOS, J. R. et al. Ilustração da influência da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p 113-115, 2000.

38 IONASHIRO, M. **Giolito**: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004,

39 GOMES, A. M. **Propriedades ópticas e estruturais dos nanocristais de  $Y_2O_3$  puros e dopados com  $Eu^{3+}$  e  $Nd^{3+}$** . 2010. 83f.. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Sergipe, Aracaju, 2010.

40 KINAST, E. J. **Refinamento estrutural com o método Rietveld**: implementação e ensaios com o programa FULLPROF. 2000. 95f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

41 RODRIGUES, A.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n.4, p. 1-9, 2012.

42 SKOOG, et al. **Fundamentos de química analítica**. 8ed. Tompson, 2010. 999p.

43 PERRY, C. H. Temperature Dependence of the Raman Spectrum of  $SrTiO_3$  and  $KTaO_3$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 5, p. 1619, 1967.

44 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

45 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, Londo1987

- 46 SILVA, L. F. **Síntese e caracterização do composto SrTiO<sub>3</sub> e SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> através do método hidrotermal assistido por microondas**. 2012. 182f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 47 SULAEMAN, U.; YIN, S.; SATO T. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of chromium-doped SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, p. 206–210 2011.
- 48 SANTANA, M. F.S. et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.14, n.3, p.261-273, 2012
- 49 OLIVEIRA, A. L. M. et al. Effect of the composition on the thermal behaviour of the SrSn<sub>12x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> precursor prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, p. 565–572, 2013.
- 49 KAWASAKI, S. et al. Epitaxial Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> thin film photocathode for water splitting under visible light irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 3, p. 33910-1- 33910-4, 2012.
- 50 IRIE, H. et al. Ag<sup>+</sup> and Pb<sup>2+</sup> doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts. A Correlation Between Band Structure and Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 1847–1852, 2007.
- 51 GHAFARI, M. et al. Synthesis and visible light photocatalytic properties of SrTi<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>(3-δ)</sub> powder for indoor decontamination. **Powder Technology**, v. 225, p. 221–226, 2012.
- 52 MOREIRA, M. L. et al. Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of SrTiO<sub>3</sub> nanospheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 24792–24808, 2012.

- 53 YUAN, C. et al. Strain induced tetragonal SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 7, p. 71909-1-71909-4, 2012.
- 54 PEKO, J. M. et al. Insight into the effects of Fe addition on the local structure and electronic properties of SrTiO<sub>3</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 4930-4940, 2014.
- 55 GHAFFARI, M. et al. Investigation of local structure effect and X-ray absorption characteristics ( EXAFS ) of Fe ( Ti ) K-edge on photocatalyst properties of SrTi<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>(3-δ)</sub>. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2-3, p. 347–357, 2012.
- 56 COSTA, M. G. S. **Caracterização estrutural de pós de SrTiO<sub>3</sub> puro e dopado com samário**. 2009. 106f.. Tese ( Doutorado em Química) -Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho, Araquara, 2009.
- 57 VAN MINH, N.; DOAN, T. T. P. Dopant effects on the structural, low temperature Raman scattering and electrical transport properties in SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 255-260, 2010.
- 58 SOUZA, A. E. et al. Photoluminescence of SrTiO<sub>3</sub> : Influence of Particle Size and Morphology. **Crytal Growth e Design**, v. 12, n. 2, p. 5671-5679, 2012.
- 59 FILHO, A. D. **Perovskita de estanho de estrôncio dopada com níquel como catalisador para síntese de bio-óleo**. 2012, 69 p, Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012
- 60 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak adsorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3150, 1972.
- 61 KANG, H. W.; PARKS, S. B. Preparation of novel SrTiO<sub>3</sub>:Rh/Ta photocatalyst by spray pyrolysis and its activity for H<sub>2</sub> evolution from aqueous methanol solution under visible light. **International Journal of hydrogen energy**, v. 38, p. 823 - 831, 2013.

- 62 TSEKOURAS, G.; IRVINE, J. T. S. The role of defect chemistry in strontium titanates utilised for high temperature steam electrolysis, **Jornal of Materials Chermistry**, v. 21, p. 9367–9376, 2011.
- 63 SOUZA, M. A. F. et al. Synthesis and characterization of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$  obtained by the polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 59, n. 5, p. 549–553, 2005.
- 64 TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 8-10, p. 569–585, 1972.
- 65 ROTHSCHILD, A. et al. Temperature-independent resistive oxygen sensors based on  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  solid solutions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 108, n. 1-2, p. 223–230, 2005.