

**PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO
EM FÍSICA**

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

Nanopartículas e microcubos de $\text{SrTiO}_3\text{:Pr}$, Al, La Na fotodegradação de corantes orgânicos

Leonardo da Rocha Ribeiro

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO - SP

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Leonardo da Rocha Ribeiro

**NANOPARTÍCULAS E MICROCUBOS DE $\text{SrTiO}_3\text{:PR, AL, LA}$ NA
FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
do Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro – SP
2025

R484n

Ribeiro, Leonardo da Rocha

Nanopartículas e microcubos de SrTiO₃:Pr, Al, La na
fotodegradação de corantes orgânicos / Leonardo da Rocha Ribeiro. --
Rio Claro, 2025

60 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Fotodegradação. 2. Corantes. 3. Terras raras. 4. Perovskita. 5.
Minerais óxidos. I. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Leonardo da Rocha Ribeiro

Nanopartículas e microcubos de $\text{SrTiO}_3\text{:Pr, Al, La}$ na fotodegradação de corantes orgânicos

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”, como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof(a). Dr(a). Raquel Riciati do Couto Vilela
USP/São Carlos (SP)

Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 04 de agosto de 2025.

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho representa não apenas a finalização de uma etapa acadêmica, mas a concretização de um sonho construído com o apoio e a contribuição de muitas pessoas e instituições essenciais. Expressar minha gratidão é, portanto, um dever e uma alegria.

Primeiramente, agradeço de coração à minha mãe, pilar fundamental em minha vida. Seu amor incondicional, apoio constante, palavras de incentivo e paciência infinita foram a força motriz que me impulsionou a seguir em frente, especialmente nos momentos mais desafiadores desta jornada. Sem sua presença e crença em meu potencial, este caminho teria sido imensuravelmente mais árduo.

Ao meu irmão, agradeço pela companhia, pelo apoio e pelas palavras de encorajamento ao longo desses anos. Sua presença e amizade foram importantes para aliviar as tensões e celebrar as pequenas vitórias.

Um agradecimento especial e profundo ao meu orientador, Prof. Dr Alexandre Mesquita. Sua orientação, conhecimento vasto, disponibilidade e paciência foram cruciais para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço pelos valiosos ensinamentos e por me guiar através dos desafios da pesquisa científica.

À Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), agradeço pela oportunidade de realizar este curso, pela infraestrutura oferecida e pelo ambiente acadêmico estimulante que proporcionou meu crescimento intelectual e pessoal.

Por fim, mas com um carinho imenso, agradeço à Mayla Aparecida Marques. Sua amizade verdadeira, apoio incondicional, ombro amigo em todas as horas, palavras de incentivo e companheirismo foram um presente inestimável ao longo de toda essa trajetória. Sua presença tornou tudo mais fácil e significativo.

A todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta conquista, minha eterna gratidão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Como um representante dos óxidos metálicos compostos do tipo perovskita, o titanato de estrôncio (SrTiO_3) apresenta vantagens como estabilidade química, baixa toxicidade e custo reduzido, o que lhe confere potencial significativo para aplicações em remediação ambiental, geração de energia limpa e produção de produtos químicos valiosos a partir da conversão de gases de efeito estufa. Contudo, o SrTiO_3 puro apresenta várias limitações, especialmente a larga energia da banda proibida e a baixa eficiência de separação de pares elétron-buraco criados pela excitação fotoinduzida dos elétrons, o que limita seu desempenho fotocatalítico e suas aplicações em larga escala. Para superar esse problema, a estrutura eletrônica e físico-química do SrTiO_3 tem sido modificada, em particular através de dopagem ou co-dopagem por diferentes tipos de íons. Ademais, a metodologia de preparação, a morfologia e o tamanho de partículas do SrTiO_3 apresentam influência na formação de defeitos que podem ocasionar alterações na absorção óptica e na atividade fotocatalítica. Nesse contexto, o presente estudo aborda a síntese de nanopartículas baseadas na estrutura perovskita do titanato de estrôncio (SrTiO_3). Com o objetivo de modular suas propriedades ópticas e eletrônicas, foi empregada uma estratégia de co-dopagem. Foram investigados dois sistemas principais: SrTiO_3 co-dopado com Praseodímio (Pr) e Lantânio (La), e um segundo sistema de SrTiO_3 co-dopado com Praseodímio (Pr) e Alumínio (Al), visando comparar o efeito dos diferentes íons co-dopantes. Neste trabalho, foram utilizados métodos de preparação, como o método de co-precipitação hidrotermalizado e o método dos precursores poliméricos. Dessa forma a atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas foi avaliada por meio da degradação do corante RhB ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) em solução aquosa, sob irradiação. A eficiência do processo foi determinada quantitativamente pelo acompanhamento da concentração do corante ao longo do tempo. Para isso, alíquotas foram coletadas em intervalos regulares e analisadas por espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), monitorando-se a variação da intensidade da banda de absorção em seu comprimento de onda máximo (λ_{max}).

Palavras-Chave: Nanopartículas; titanato de estrôncio; SrTiO_3 ; perovskitas; fotocatalise.

ABSTRACT

As a representative of perovskite-type composite metal oxides, strontium titanate (SrTiO_3) presents advantages such as chemical stability, low toxicity, and reduced cost, which gives it significant potential for applications in environmental remediation, clean energy generation, and the production of valuable chemicals from the conversion of greenhouse gases. However, pure SrTiO_3 has several limitations, especially its wide band gap energy and the low separation efficiency of electron-hole pairs created by the photoinduced excitation of electrons, which limits its photocatalytic performance and its large-scale applications. To overcome this problem, the electronic and physicochemical structure of SrTiO_3 has been modified, particularly through doping or co-doping with different types of ions. Furthermore, the preparation methodology, morphology, and particle size of SrTiO_3 influence the formation of defects that can cause alterations in optical absorption and photocatalytic activity. In this context, the present study addresses the synthesis of nanoparticles based on the perovskite structure of strontium titanate (SrTiO_3). With the objective of modulating its optical and electronic properties, a co-doping strategy was employed. Two main systems were investigated: SrTiO_3 co-doped with Praseodymium (Pr) and Lanthanum (La), and a second system of SrTiO_3 co-doped with Praseodymium (Pr) and Aluminum (Al), aiming to compare the effect of the different co-doping ions. In this work, preparation methods such as the hydrothermally-assisted co-precipitation method and the polymeric precursor method will be used. The photocatalytic activity of the synthesized samples was evaluated by means of the degradation of the RhB dye ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) in an aqueous solution under irradiation. The efficiency of the process was determined quantitatively by monitoring the dye concentration over time. For this, aliquots were collected at regular intervals and analyzed by ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectrophotometry, monitoring the variation in the intensity of the absorption band at its maximum wavelength (λ_{max}).

Keywords: Nanoparticles; strontium titanate; SrTiO_3 ; perovskites; photocatalytic performance.

SUMÁRIO

Sumário

INTRODUÇÃO	8
1 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	10
1.1 ESTRUTURA PEROVSKITA	11
1.2 O TITANATO DE ESTRÔNCIO (SRTIO ₃).....	13
1.3 NANOMATERIAIS	14
1.4 TERRAS RARAS	15
1.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DO SRTIO ₃	17
1.6 APLICAÇÃO DO SRTIO ₃ NA FOTOCATÁLISE.....	18
1.7 RODAMINA B	21
1.8 LEI DE LAMBERT-BEER	24
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
2.1 SÍNTESE.....	26
2.2 SISTEMA DE REAÇÃO FOTOCATALÍTICA CUSTOMIZADA	29
2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-VIS).....	31
2.4 PROCEDIMENTO PARA OS ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO	31
2.5 ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR	32
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
3.1.1 Área	47
3.2 CICLOS	50
4 CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS	54

Introdução

O desenvolvimento industrial, a poluição ambiental e a crise energética tornaram-se desafios globais cada vez mais urgentes, impulsionando a busca por tecnologias limpas e sustentáveis que reduzam o impacto ambiental e promovam a transição energética [1,2]. Entre as alternativas mais promissoras, destaca-se o aproveitamento da energia solar — uma fonte renovável, abundante e inesgotável — para processos de remediação ambiental e geração de energia limpa [1,2].

O uso da fotocatalise heterogênea tem recebido grande atenção nesse contexto, por permitir a degradação de poluentes orgânicos e a produção de hidrogênio de forma limpa, utilizando semicondutores ativados pela luz. Desde o trabalho pioneiro de Fujishima e Honda (1972), que demonstrou a divisão fotocatalítica da água com TiO_2 , o campo tem evoluído rapidamente, e hoje o desafio central é desenvolver materiais com maior eficiência sob luz visível e menor custo de produção [3,4].

Dentro desse cenário, os óxidos do tipo perovskita, como o titanato de estrôncio (SrTiO_3), surgem como uma plataforma extremamente versátil. Esse material combina alta estabilidade química, baixo custo, não toxicidade e estrutura cristalina ajustável, características que o tornam um candidato de destaque para aplicações fotocatalíticas. No entanto, seu uso ainda é limitado pela larga energia de gap ($\sim 3,2$ eV) e pela rápida recombinação de pares elétron-buraco.

Uma estratégia eficaz para superar essas limitações é a modificação controlada da estrutura eletrônica do SrTiO_3 por dopagem iônica, capaz de ajustar o bandgap, introduzir novos níveis de energia e melhorar a separação de cargas. Entre os diversos elementos estudados, o alumínio (Al^{3+}) tem se mostrado especialmente interessante: além de ser um dopante abundante e de baixo custo, sua introdução na rede perovskita pode reduzir defeitos estruturais, aprimorar a separação de portadores de carga e ampliar a resposta espectral do material.

Estudos recentes, como os de Ham et al. [5], Fang et al. [6] e Chu et al. [7], demonstram que a dopagem com Al^{3+} em SrTiO_3 pode gerar melhorias expressivas na eficiência quântica aparente e na atividade fotocatalítica sob luz UV e visível, tornando-o um sistema modelo para investigar correlações entre dopagem, estrutura e desempenho. Essas evidências motivam o presente trabalho, que busca compreender como a introdução de diferentes íons dopantes — especialmente Al, La e Pr — influencia a estrutura, a morfologia e a atividade fotocatalítica do SrTiO_3 , oferecendo novos caminhos para o desenvolvimento de

fotocatalisadores mais eficientes e sustentáveis. Devido à sua abundância terrestre e baixo custo, o alumínio (Al^{3+}) também tem sido investigado para dopar o SrTiO_3 . Ham *et al.* [1] investigaram o impacto da inserção de íons Al^{3+} na estrutura eletrônica e no desempenho fotocatalítico do SrTiO_3 e revelaram que a presença do SrCl_2 como co-solvente levou a dopagem de traços de Al^{3+} na rede cristalina de SrTiO_3 , material posteriormente analisado para aplicações de separação fotocatalítica de água. Comparado com o SrTiO_3 puro, exibiu uma eficiência quântica aparente significativamente melhorada em 30% sob irradiação de luz de comprimento de onda de 360 nm para reações gerais de separação da água, o maior valor entre resultados relatados atualmente. Recentemente, Fang *et al.* [2] empregaram LiCl , NaCl , KCl e SrCl_2 em fluxo para preparar SrTiO_3 dopado com Al^{3+} . O tratamento com fluxo geralmente aumentou a cristalinidade e direcionou os íons de Al^{3+} para a estrutura da perovskita. Como resultado, a concentração do defeito de Ti^{3+} foi reduzida, favorável para melhorias na atividade fotocatalítica. Chu *et al.* [3] propuseram que o Al^{3+} dopado na rede de SrTiO_3 poderia substituir íons Ti^{3+} e assim reduzir sua concentração. Dado que os íons Ti^{3+} são considerados centros de recombinação dos portadores de carga fotogerados, a sua redução foi favorável para melhorar o desempenho fotocatalítico do SrTiO_3 dopado com Al^{3+} . Da mesma forma, Zong *et al.* [4] prepararam co-catalisadores de P e Co em materiais SrTiO_3 dopados com Al^{3+} , e as taxas de produção de hidrogênio e oxigênio atingiram 3558 e 1722 mol/kg em um teste fotocatalítico geral de separação de água.

Além dos íons metálicos de baixo custo usados para inserção na matriz de SrTiO_3 , íons de metais nobres (como Rh, Ru e Ir) também foram estudados, e um desempenho fotocatalítico satisfatório também foi alcançado devido à extensão da absorção de luz para a região da luz visível. Mais recentemente, Suzuki *et al.* [5] prepararam um material fotocatalítico à base de SrTiO_3 dopado com íons Ru^{4+} que foi posteriormente empregado para catalisar as meias-reações de separação da água sob luz visível. Os resultados mostraram que os íons Ru^{4+} dopados beneficiaram a reação de evolução do hidrogênio, enquanto íons Ru^{3+} dopados facilitaram a reação de evolução do oxigênio. Após este trabalho, Cahn *et al.* [6] sintetizaram o SrTiO_3 dopado com Ir por um método hidrotérmico de uma etapa, que foi subsequentemente usado na separação da água. Comparado com o SrTiO_3 puro, o SrTiO_3 dopado com íons Ir a 1% em massa exibiu uma taxa de reação de evolução de hidrogênio fotocatalítico marcadamente superior. Experimentos e caracterizações sistemáticas mostraram que os íons Ir^{4+} e Ir^{3+} foram incorporados na rede cristalina do SrTiO_3 , diminuindo assim a energia da banda proibida do SrTiO_3 e aumentando a absorção de luz e a taxa de reação de evolução do hidrogênio.

Em relação a terras raras, Zong *et al.*[7], utilizaram quinze tipos de íons incorporados na matriz do SrTiO_3 preparados pelo método sol-gel: Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+} . A influência da dopagem desses íons na estrutura cristalina, morfologia e propriedades ópticas, bem como na atividade fotocatalítica para a fotodegradação da RhB foi investigada. Os resultados apresentados revelaram que a estrutura cristalina é invariável, enquanto a morfologia e o gap óptico são variáveis. Alguns íons, como Lu, Tb, Ce, Pr, Dy e Eu, poderiam estreitar a energia de banda proibida de materiais à base de SrTiO_3 devido à hibridização do estado d dos íons de terras raras com os orbitais Ti $3d$ ou O $2p$, levando ao aumento de capacidade de absorção de luz na região de luz visível. Nomeadamente, La, Sm, Nd, Ho, Er, Pr e Yb apresentaram valores de degradação de RhB na faixa de 85% a 96%. [7], [8]

No entanto, a inserção de elemento único pode induzir um desequilíbrio das cargas no SrTiO_3 , gerando defeitos estruturais que podem inibir a atividade fotocatalítica [9], [10]. No sentido de superar essa condição, o SrTiO_3 co-dopado com diferentes tipos de íons também tem sido preparado por diversas metodologias [9], [10]. Tal redução de defeitos conduz à redução da probabilidade de recombinação do par elétron-buraco fotoexcitado, uma vez que eles podem servir como centros de recombinação. Portanto, a co-dopagem é mais promissora do que a dopagem com um único elemento, mantendo um equilíbrio de carga, inibindo a formação de defeitos e eventualmente promovendo o desempenho fotocatalítico.

Esta dissertação tem como foco a caracterização de materiais de composição SrTiO_3 puro e dopado obtido por diferentes rotas de síntese. O objetivo final é estudar as nanopartículas fotocatalíticas de SrTiO_3 dopados e co-dopados com Pr, La e Al de alta qualidade, sem a formação de fases secundárias desses sistemas. no intuito de entender seus efeitos fotocatalíticos em especial na remoção de poluentes orgânicos da água.

1 Revisão bibliográfica

Nesta seção, a Revisão Bibliográfica fornecerá as bases conceituais e a justificativa científica para este trabalho, detalhando as informações cruciais sobre as nanopartículas estudadas: a estrutura perovskita, o titanato de estrôncio (SrTiO_3) e o corante Rodamina B (RhB). A proposta central é estabelecer um panorama das utilizações do SrTiO_3 na degradação fotocatalítica de corantes orgânicos. [11]

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) se destaca no universo dos materiais de estrutura perovskita. Sua relevância deriva de um conjunto de propriedades excepcionais – notadamente sua alta estabilidade química e a versatilidade de sua rede cristalina – que o posicionam como

um dos compostos mais estudados e promissores para o avanço da fotocatalise. Nesse contexto, as propriedades fundamentais do SrTiO_3 que governam o potencial de seu comportamento fotocatalítico serão detalhadas a seguir

1.1 Estrutura perovskita

A perovskita foi descoberta pela primeira vez nos montes Urais da Rússia por Gustav Rose em 1839. O mineral recebeu o nome de perovskita em homenagem ao mineralogista russo Conde Lev Aleksevich von Perovski.[12]

A estrutura ideal do tipo perovskita é cúbica, com o grupo espacial cúbico ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ - Oh .) Na fórmula unitária dos óxidos do tipo perovskita, ABO_3 , A é o cátion maior e B é o cátion menor. Nessa estrutura, o cátion B está coordenado com 6 oxigênios e o cátion A está coordenado com 12 oxigênios. A Figura 1 ilustra os octaedros compartilhados pelos vértices que formam o esqueleto da estrutura, onde a posição central é ocupada pelo cátion A. Alternativamente, essa estrutura pode ser visualizada com o cátion B localizado no centro do octaedro, enquanto o cátion A ocupa o centro do cubo. Assim, a estrutura de perovskita é uma superestrutura com uma estrutura similar a ReO_3 , (trióxido de rênio) construída pela incorporação de cátions A nos octaedros BO_6 [11].

Como mostra na Figura 1 a estrutura ideal de um óxido do tipo ABO_3 possui dois cátions onde um cátion maior A fica localizado no canto da estrutura e um menor B localizado no centro, e com oxigênios nos centros das faces. Uma vantagem notável da estrutura perovskita é seu alto grau de flexibilidade ao poder acomodar uma variedade de átomos nos sítios dos cátions A e B desde que obedeça, à condição de eletro neutralidade, ou seja, quando a relação A^{n+} e B^{m+} , $n + m = 6$ é respeitada [13]

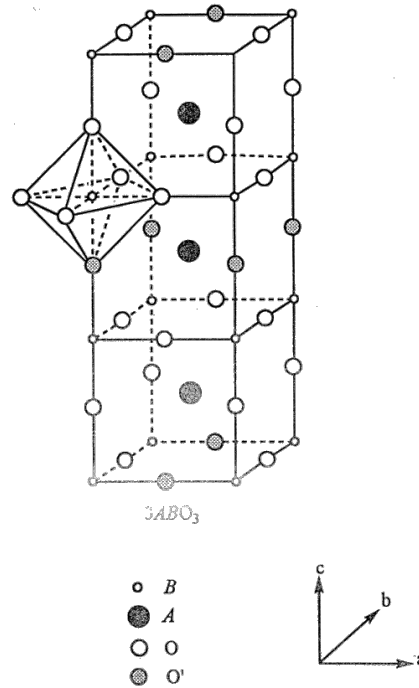


Figura 1. Estrutura ideal do tipo Perovskita ABO_3 mostrando octaedros de oxigênio contendo o íon B, ligados pelos vértices para formar uma rede cúbica tridimensional.[11]

Na estrutura ideal, onde os átomos estão em contato direto, a distância entre B-O é $\frac{a}{2}$, enquanto a distância A-O é $\frac{a}{\sqrt{2}}$, onde a é o parâmetro da célula unitária cúbica. Assim, a relação entre os raios iônicos pode ser expressa como a equação $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$. Entretanto, verificou-se que compostos do tipo ABO_3 ainda mantêm a estrutura cúbica, mesmo quando essa equação não é rigorosamente obedecida[11]. Goldschmidt, em 1926, introduziu o conceito de fator de tolerância para a estrutura de perovskita. [1] Esse fator é usado para avaliar a estabilidade da estrutura de perovskita e a compatibilidade dos íons na rede cristalina. O fator de tolerância t é uma grandeza adimensional e sua definição pode ser representada pela equação (eq. (1)).

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

onde, (r_A) , (r_B) , são os raios dos cátions dos sítios 'A' e 'B', respectivamente, e (r_X) representa o raio do íon de oxigênio O^{2-} . Para a estrutura perovskita cúbica ideal, $t \sim 1$ e, para $0.75 < t < 0.9$, $0.9 < t < 1.0$, $1.00 < t < 1.13$, a estrutura perovskita é ortorrômbica, cúbica e hexagonal, respectivamente[14].

Essas peculiaridades estruturais não são apenas teóricas, mas têm implicações práticas significativas, como mostrado na Figura 2. A flexibilidade da estrutura perovskita em acomodar diferentes íons e tamanhos é crucial para diversas aplicações tecnológicas.

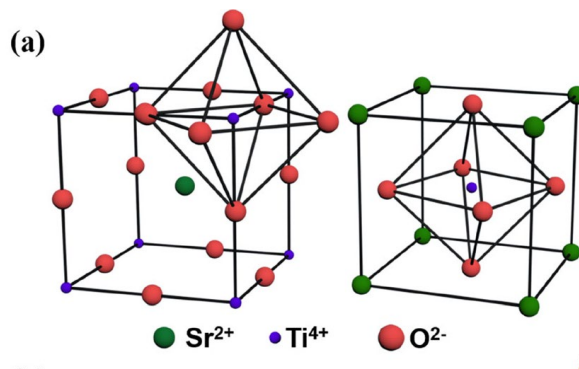


Figura 2. Exemplo de cristal Perovskita SrTiO_3 [12].

1.2 O titanato de estrôncio (SrTiO_3)

O titanato de estrôncio (SrTiO_3), um óxido metálico composto do tipo perovskita, dentro dessa classificação, é um composto que vem sendo estudado devido a sua estabilidade térmica superior, alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica, assim, proporcionando aplicações generalizadas em eletrônica, mecânica, cerâmicas, catalisadores e, especialmente, remediação ambiental por meio de processos fotocatalíticos. [15] O SrTiO_3 (STO) possui excelente capacidade de separação de pares elétron-buraco fotogerados[16]. Na célula unitária cúbica do SrTiO_3 , os íons divalentes Sr^{2+} estão distribuídos nos oito vértices, enquanto os íons tetravalentes Ti^{4+} ocupam o centro da célula, e os ânions divalentes O^{2-} estão posicionados no centro das arestas compartilhadas [17].

O SrTiO_3 é um material semicondutor óxido do tipo n cuja energia de gap é de cerca de 3,2 eV. [18] Este composto tem sido largamente estudado e aplicado em catálise, sensores de gás, células solares e dispositivos de memória de acesso randômico[18]. Diversos trabalhos têm mostrado que a possibilidade deste material ser utilizado em aplicações tecnológicas é fortemente relacionada com a estrutura cristalina, tamanho de partícula e morfologia[18]. Diferentes estudos mostram que a rota, os precursores e/ou os parâmetros de síntese tem um fator-chave para controlar a capacidade de projetar morfologias de cristal com propriedades desejáveis. [18] Estudos anteriores sobre espectros de absorção de raios X na região de XANES (do inglês *X-ray absorption near edge structure*) na borda K do Ti de amostras amorfas de SrTiO_3 mostraram a existência de dois tipos de simetrias no entorno dos átomos de Ti, com coordenação cinco (TiO_5) e seis (TiO_6) [19].

Ademais, sabe-se bem que a morfologia e o tamanho dos grãos estão diretamente relacionados com as propriedades dielétricas, polarização ferroelétrica e propriedades catalíticas. [18] Para o SrTiO_3 , foi possível preparar a partir destes métodos supramencionados e modificando os precursores partículas cristalinas com morfologia esférica e cúbica[18]. É observado, neste caso, que partículas esféricas apresentam uma maior desordem no entorno do átomo de Ti em decorrência da formação de clusters TiO_5 . [18] No entanto, espectros XANES na borda K do Ti não mostram diferenças em termos da estrutura a curto alcance em amostras com os dois tipos de morfologia.

Contudo, apesar de seu potencial teórico, a aplicação prática do SrTiO_3 puro em sua forma estequiométrica enfrenta duas barreiras críticas que limitam severamente seu desempenho fotocatalítico.

A primeira é sua ampla banda proibida (cerca de 3,2 eV), que restringe sua fotoatividade quase exclusivamente à faixa ultravioleta (UV) do espectro, desperdiçando assim a vasta maioria da energia solar disponível (a luz visível). A segunda, e talvez mais impactante, é a rápida recombinação dos pares elétron-buraco fotoexcitados. Mesmo quando os portadores de carga são gerados pela luz UV, eles tendem a se aniquilar antes de migrar para a superfície do material e iniciar as reações de degradação.

Esses dois gargalos tecnológicos combinados resultam em uma eficiência quântica muito baixa em condições reais, tornando a utilização do SrTiO_3 puro inviável para aplicações em larga escala e exigindo modificações estruturais profundas [2, 23].

1.3 Nanomateriais

Ao longo do final do século XX, as pesquisas voltadas para materiais cujas partículas apresentam dimensões na ordem dos nanômetros (10^{-9} m) passaram a receber destaque notório. Com o aperfeiçoamento de métodos experimentais e o surgimento de inovadoras técnicas de caracterização — sobretudo no campo da microscopia, como a Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) — evidenciou-se, de maneira crescente, a profunda inter-relação entre as propriedades dos materiais e o tamanho de suas partículas constituintes[20].

Estudos demonstram que a escolha do método de síntese, a natureza dos precursores e os parâmetros operacionais são determinantes para a obtenção de morfologias cristalinas com propriedades específicas e desejáveis [21]. Em certos compostos, como os de

estrutura perovskita, observa-se que as características dielétricas, ferroelétricas e luminescentes estão intrinsecamente ligadas à morfologia e ao tamanho dos grãos [21].

Essa abordagem ressalta que os recentes avanços na síntese e na caracterização de nanomateriais oferecem oportunidades inéditas para alcançar um controle refinado de suas propriedades.

1.4 Terras raras

Conforme ilustrado na figura 3, o grupo de elementos denominado “terras raras” abrange os metais lantanídeos — cujo número atômico varia de lantânio ($Z = 57$) a lutécio ($Z = 71$) — além do escândio ($Z = 21$) e do ítrio ($Z = 39$). [26] O termo “terras” origina-se historicamente nos séculos XVIII-XIX, quando esses elementos eram extraídos de seus minerais sob a forma de óxidos — e naquela época “terra” era um vocábulo genérico usado para muitos óxidos metálicos, tal como nas expressões “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos” [26]. Já o adjetivo “raras” deriva do fato de que, na época, esses elementos foram isolados em regiões específicas (como nas proximidades de Ytterby, Suécia) e sua separação apresentava grande dificuldade, o que conferiu ao grupo uma aura de “raridade” — embora hoje saibamos que vários desses elementos são relativamente abundantes na crosta terrestre [26, 27].

Dada a sua relevância crescente nas tecnologias de ponta — desde ímãs de alto desempenho até catalisadores e materiais críticos para energia e eletrônica — entender a estrutura, a química e a extração dos elementos de terras raras se torna essencial para avanços científicos e aplicações industriais.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Lantanídeos													
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu

Figura 3. Terras raras destacadas na tabela periódica União Internacional de Química Pura e Aplicada IUPAC

Os elementos de terras raras, caracterizados por raios iônicos semelhantes e complexos elétrons 4f ou 5d, também poderiam ser empregados como dopantes para o catalisador SrTiO_3 a fim de melhorar o desempenho fotocatalítico [23–25]. Até o momento, catalisadores de SrTiO_3 dopados com Nd, Er [24] e La [25], que apresentam maior atividade fotocatalítica, foram relatados. Além disso, a dopagem conjunta de La com elementos de metais de transição, como Ni [21], Cr [26] e Fe [27], em SrTiO_3 , demonstrou exibir atividade fotocatalítica aprimorada. Desempenhos fotocatalíticos variáveis foram rastreados para esses catalisadores de SrTiO_3 dopados com íons de Re, resultantes de várias espécies de dopantes.

Existem 17 tipos de elementos de terras raras, incluindo Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Além dos precedentes mencionados de Nd, Er e La dopados, no entanto, outros elementos de terras raras têm sido raramente explorados como dopantes para o catalisador SrTiO_3 nas referências [27].

A modificação de semicondutores por dopagem com íons de terras raras tem se mostrado uma estratégia promissora para otimizar a fotocatalise heterogênea, especialmente pela capacidade desses elementos de introduzir níveis eletrônicos intermediários e modificar propriedades estruturais. Íons como La^{3+} , Nd^{3+} e Pr^{3+} apresentam raios iônicos compatíveis com muitos cátions metálicos de óxidos semicondutores (Ti^{4+} , Sr^{2+} , etc.), podendo substituir parcialmente a rede cristalina sem comprometer sua estabilidade. Isso permite ajustar a largura de banda proibida, promover a separação de cargas e aumentar a absorção na região do visível — aspectos cruciais para o aprimoramento da eficiência fotocatalítica.[22]

Além disso, as terras raras atuam frequentemente como armadilhas de elétrons ou buracos, retardando a recombinação dos portadores de carga fotogerados. Essa função sinérgica entre as propriedades estruturais e eletrônicas tem impulsionado uma série de estudos em óxidos do tipo TiO_2 , ZnO e perovskitas, nos quais o desempenho fotocatalítico pode ser significativamente ampliado mesmo com pequenas quantidades de dopante. Essa abordagem, portanto, cria um caminho sólido para a engenharia racional de novos materiais fotocatalíticos, mais eficientes, seletivos e sustentáveis[23].

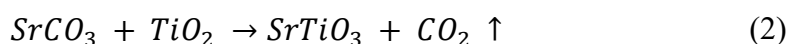
Entre os elementos de terras raras, o praseodímio (Pr^{3+}) tem se destacado por apresentar estados eletrônicos 4f parcialmente preenchidos que interagem fortemente com a banda de valência e a banda de condução do semicondutor. Essa interação permite tanto a formação de níveis rasos dentro do bandgap quanto a estabilização de fases cristalinas mais ativas, como anatase em TiO_2 ou estruturas perovskitas com alta mobilidade de carga. Estudos como o de Zhao e Shi[24] mostraram que a inserção de Pr^{3+} em TiO_2 reduz a energia de

recombinação e desloca a absorção para comprimentos de onda mais longos, tornando o material mais responsivo à luz visível.

Também observaram que a dopagem com 1 % de Pr^{3+} em TiO_2 resultou em aumento de 2,5 vezes na taxa de degradação do bisfenol A sob radiação visível, atribuída à geração de vacâncias de oxigênio e maior separação de portadores de carga. Trabalhos recentes reforçam esses resultados:[22] reportaram que o Pr^{3+} inibe a transformação anatase-rutilo, aumentando a área superficial e a estabilidade térmica; enquanto demonstraram melhorias semelhantes ao incorporar Pr e Nd em TiO_2 . Esses resultados comprovam que o praseodímio não apenas ajusta o comportamento eletrônico do semicondutor, mas também atua como agente estabilizante da estrutura, o que é altamente relevante para aplicações de longa duração em fotocatalise[25].

1.5 Métodos de síntese do SrTiO_3

A síntese do pó de titanato de estrôncio (SrTiO_3) pode ser realizada utilizando diferentes métodos tais como, através da reação de estado sólido no qual envolve reagentes sólido como o carbonato de estrôncio (SrCO_3 , Sigma-Aldrich) e dióxido de titânio (TiO_2 , Sigma-Aldrich) que são expostos a altas temperaturas para formar novos compostos[26], [27]. A expressão que descreve a reação química é a da equação (eq. (2)) abaixo.



A rota de síntese por estado sólido frequentemente envolve uma etapa de ativação mecânica para aumentar a área de contato e a reatividade dos precursores. A literatura descreve que este processo pode ser realizado através de moagem de alta energia em moinho de bolas por longos períodos, como 12 horas, em um meio como o álcool etílico. Subsequentemente ao processo de secagem, a formação da fase cristalina do SrTiO_3 é promovida por um tratamento térmico de calcinação a temperaturas elevadas, tipicamente em torno de 1100 °C por 5 horas [28].

Outra forma é pelo método precursores polimérico (Pechini)[29], também sendo possível pelo método sol-gel. [30] hidrotermal convencional[31]. Solvothermal[32] e por fim hidrotermal assistido por microondas (HAM). [33] Detalhes sobre essas metodologias serão discutidas na seção “Materiais e métodos” deste trabalho.

1.6 Aplicação do SrTiO_3 na fotocatalise

A palavra "catálise" foi usada pela primeira vez em 1836 por Jöns Jakob Berzelius, derivada do termo grego "kata", que significa "para baixo" ou "afrouxar". A catálise é o processo de aceleração de uma reação na presença de um catalisador. O catalisador, por sua vez, não participa diretamente da reação, mas aumenta a sua velocidade[12]. O conceito de "fotocatálise" foi introduzido pela primeira vez em 1911, quando Eibner analisou como a irradiação de luz afetava óxidos de metais de transição, como o ZnO , no processo de descoloração do azul da Prússia. No mesmo período, o termo também foi utilizado no título de um estudo que explorava a degradação do ácido oxálico sob a irradiação luminosa, na presença de sais de uranila[12].

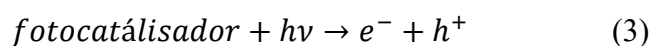
Durante um processo de fotocatalise o que ocorre é que a luz interage com a superfície do fotocatalisador em escala nanométrica, gerando pares de elétrons (e^-) e buracos (h^+). Esses pares gerados fotocataliticamente iniciam uma reação redox na superfície do fotocatalisador.[15] O mecanismo de fotocatalise ocorre em três etapas principais:

1. **Geração dos portadores de carga:** Inicialmente, o material semicondutor absorve fótons com energia ($h\nu$) igual ou superior à sua energia de banda proibida (E_g). Essa absorção de energia promove um elétron (e^-) da banda de valência (BV), que está preenchida, para a banda de condução (BC), que está vazia. Este processo cria simultaneamente uma lacuna positivamente carregada na banda de valência, denominada "buraco" (h^+), formando assim um par elétron-buraco fotogerado.
2. **Separação e migração dos portadores de carga:** Após a geração, os elétrons e os buracos devem se separar e migrar até a superfície do fotocatalisador. A eficiência de todo o processo fotocatalítico é fortemente limitada pela taxa de recombinação desses pares elétron-buraco. Se a recombinação ocorre, a energia absorvida é dissipada na forma de calor ou luz, sem qualquer efeito catalítico, o que diminui drasticamente a eficiência do processo.
3. **Reações redox na superfície:** Na superfície do catalisador, os portadores de carga iniciam as reações de oxirredução.
 - Os **buracos** (h^+) na banda de valência, por seu alto potencial oxidativo, reagem com moléculas de água (H_2O) ou íons hidroxila (OH^-) adsorvidos na superfície para formar **radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$)**, que são espécies oxidantes extremamente reativas e não seletivas.

- Simultaneamente, os **elétrons** (e^-) na banda de condução atuam como redutores, geralmente reagindo com moléculas de oxigênio (O_2) adsorvidas para formar **radicais ânion superóxido** ($O_2^{\cdot-}$).
- São essas espécies reativas de oxigênio (EROs), principalmente o radical hidroxila, que atacam e degradam as moléculas do poluente orgânico (como a RhB), mineralizando-as em compostos mais simples e menos tóxicos, como CO_2 e H_2O .

O mecanismo geral para acontecer a fotocatalise se dá por:

Primeiro a Fotoexcitação do fotocatalisador:



Depois a captura de pares elétron-buraco:



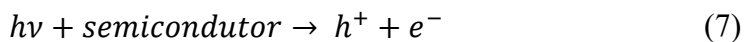
Por último:



No processo de degradação fotocatalítica de poluentes, a etapa inicial consiste na absorção de luz pelo fotocatalisador, o que gera pares de elétrons e lacunas. Esses portadores de carga, por sua vez, migram para a superfície e interagem com as moléculas de água e oxigênio dissolvido para formar radicais livres altamente reativos, como os radicais hidroxila ($\bullet OH$) e ânions superóxido ($O_2^{\cdot-}$). Esses radicais têm forte poder oxidante e são capazes de atacar e quebrar as ligações químicas de diversos poluentes, como corantes industriais (a exemplo da RhB), compostos fenólicos (fenol, bisfenol A), fármacos (diclofenaco) e pesticidas, convertendo-os em substâncias de menor toxicidade[15].

A última etapa irá variar de acordo com o poluente. Nessa dissertação o foco será em corantes orgânicos em especial a RhB.

A degradação pode ser descrita pelas reações abaixo:



O óxido de perovskita SrTiO₃ em fase pura tem despertado considerável atenção devido à sua facilidade de preparação, baixo custo e alta estabilidade, apresentando potencial para aplicações críticas como a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, a geração de hidrogênio a partir da cisão da água e a redução de CO₂ para mitigar a contaminação por gases de efeito estufa e gerar produtos de valor agregado. Contudo, o SrTiO₃ puro enfrenta limitações significativas, notadamente seu largo bandgap energético, fraca resposta à luz visível e baixa eficiência na separação dos pares elétron-buraco fotogerados, o que restringe severamente seu desempenho fotocatalítico. Diante disso, a modificação das estruturas eletrônica e cristalina do SrTiO₃ tornou-se um foco central de pesquisa, primariamente por meio de tratamentos de dopagem com diferentes íons metálicos, elementos não metálicos ou combinações destes. Tais dopagens podem mediar profundamente a estrutura de bandas de energia e promover a eficiência na separação dos pares elétron-buraco fotoexcitados, melhorando consequentemente o desempenho fotocatalítico do SrTiO₃[34].

Apesar dos avanços, questões críticas persistem, demandando novas perspectivas para a exploração mais racional do SrTiO₃ em diversas aplicações ambientais e energéticas. Nesse contexto, a dopagem com elementos não metálicos surge como uma área promissora que merece maior atenção. Embora a dopagem com íons metálicos seja benéfica para reduzir

o bandgap, ela pode não resultar em um nível de energia contínuo, desfavorecendo a alta capacidade fotocatalítica. Em contrapartida, a dopagem com não metais, ao mesmo tempo que estreita o bandgap, apresenta menor probabilidade de gerar centros de recombinação para os portadores de carga fotogerados, além de ser mais ambientalmente amigável e produzir materiais dopados com alta estabilidade. Considerando a crescente demanda global por proteção ambiental e desenvolvimento sustentável, a dopagem com não metais torna-se mais significativa, indicando que o foco futuro deve ser direcionado ao aprimoramento do desempenho fotocatalítico de SrTiO_3 dopado com esses elementos [34]

Do ponto de vista da síntese, os métodos atuais de dopagem com não metais frequentemente recorrem a tratamentos de calcinação a temperaturas excepcionalmente altas, o que contraria a necessidade de baixo consumo energético para o desenvolvimento sustentável futuro. Assim, pesquisas futuras devem focar no desenvolvimento de métodos hidrotermais de baixa temperatura que permitam a dopagem in-situ, facilitando a preparação em larga escala e a aplicação dos materiais de SrTiO_3 dopados. Além disso, observa-se que as aplicações atualmente exploradas para o SrTiO_3 dopado concentram-se majoritariamente na degradação de poluentes orgânicos e na geração de H_2 , sendo outras reações valiosas, como a redução fotocatalítica de CO_2 e a fixação de N_2 , relativamente pouco exploradas. Merece atenção o desenvolvimento de SrTiO_3 dopado com estruturas específicas para ampliar o leque de aplicações em conversão e armazenamento de energia[34].

Embora os resultados apresentados neste trabalho demonstrem a potencialidade da fotocatalise para a degradação da RhB, reconhece-se a existência de limitações inerentes ao processo, como a recombinação dos portadores de carga. Neste sentido, a aplicação da fotoeletrocatalise (PEC), que emprega um potencial elétrico externo para otimizar a separação elétron-buraco no material semicondutor, surge como uma alternativa promissora. Recomenda-se, portanto, que pesquisas futuras explorem a degradação fotoeletrocatalítica da RhB sob condições similares às investigadas aqui, possibilitando uma avaliação comparativa direta entre as eficiências dos dois processos e contribuindo para o desenvolvimento de estratégias de remediação mais robustas.

1.7 Rodamina B

A Rodamina B (RhB) é um corante vermelho solúvel em água amplamente utilizado na indústria têxtil para tingir tecidos de lã, além de ser empregada em indústrias de papel, plástico, impressão, biomédica e couro, como agente corante, fotossensibilizador,

marcador fluorescente e traçador de água[35]. Pertence à classe dos corantes xantênos e possui a fórmula química ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$). Justamente por ser amplamente utilizada na indústria e por possuir características carcinogênicas[35], não é incomum encontrá-la em locais que sua presença não deveria ser observada, tais como lagos e outros locais do meio ambiente, podendo apresentar riscos à saúde humana. [36] Por isso formas removê-la é uma importante tarefa a ser estudada. Outra particularidade é que como se trata de um composto orgânico sua interação na fotocatalise é de grande interesse[35].

A estrutura química típica da RhB $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ está representada na Figura 4

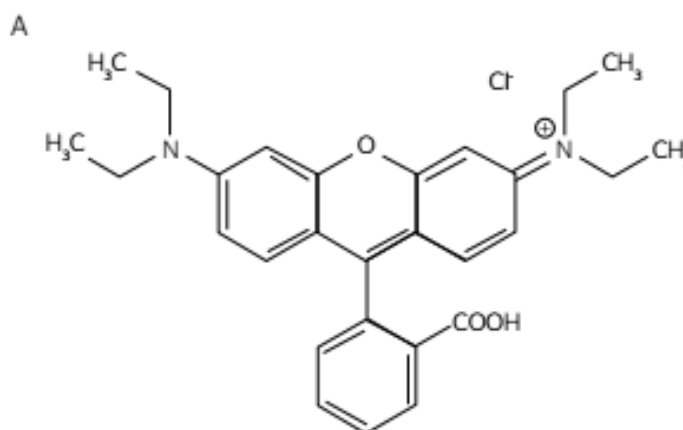


Figura 4. Estrutura molecular do corante RhB. [36]

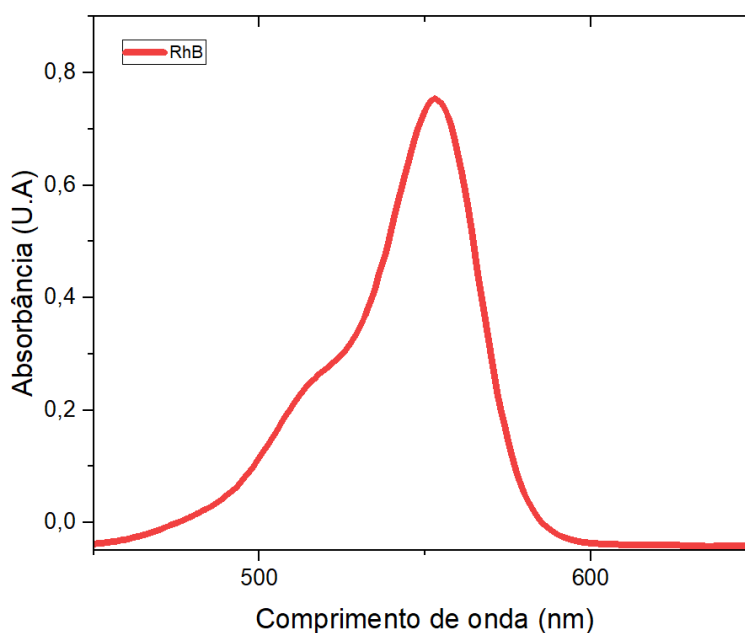


Figura 5. Espectro UV/vis de uma solução aquosa de RhB ,2,5 ppm do corante.

É conhecido da literatura que o espectro de absorção da RhB se encontra na figura 5. O espectro de absorção UV-Vis abrangeu uma faixa de aproximadamente 400 a 700 nm. O espectro de absorção do composto exibe um pico em um comprimento de onda de $\lambda_{\text{max}} = 554$ nm[37]. A Figura 5 apresenta o espectro de absorção óptica da RhB na região do visível. A intensa coloração magenta deste corante não é um acaso, mas sim uma consequência direta de sua arquitetura molecular, que é altamente otimizada para a absorção de luz visível. O coração desta estrutura é o cromóforo — por definição, a porção da molécula e o arranjo de elétrons responsáveis pela cor. No caso da RhB, este cromóforo é constituído pelo sistema de anéis xantênos, uma estrutura planar que permite a formação de um extenso sistema de elétrons π conjugados. É essa delocalização eletrônica massiva que torna a molécula capaz de absorver fótons de baixa energia (luz visível). O pico de absorção máximo em $\lambda_{\text{max}} \approx 554$ nm corresponde a uma transição eletrônica do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Neste processo, um elétron do orbital molecular ocupado de mais alta energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) é promovido para o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO). A energia necessária para essa transição na RhB equivale à energia dos fótons na região verde do espectro eletromagnético. Como o material absorve fortemente a luz verde, a cor que percebemos é a sua cor complementar, o magenta (rosa avermelhado).

Como visto na figura 5 é possível notar o pico central de absorbância, é importante notar que a posição exata e a forma desse pico podem ser influenciadas por diversos fatores. Em soluções mais concentradas, por exemplo, as moléculas de RhB tendem a se agregar formando dímeros (H-dímeros), o que geralmente causa o surgimento de um ombro ou um segundo pico em um comprimento de onda menor (tipicamente em torno de 520-525 nm) como observamos na figura 5, e uma diminuição da absorbância no pico principal. Este fenômeno pode, inclusive, levar a desvios da Lei de Beer-Lambert. Fatores como a polaridade do solvente (solvatocromismo) e o pH da solução também podem causar deslocamentos no espectro de absorção.

De acordo com os intermediários analisados por Ma [38] durante a reação e com base na literatura[39], [40] foi proposta uma possível via de degradação do RhB, conforme ilustrado na Figura 6. Esta figura demonstra que o processo de degradação do RhB é composto, principalmente, por cinco etapas: desetilação, descarboxilação, deaminação, abertura de anel e mineralização.

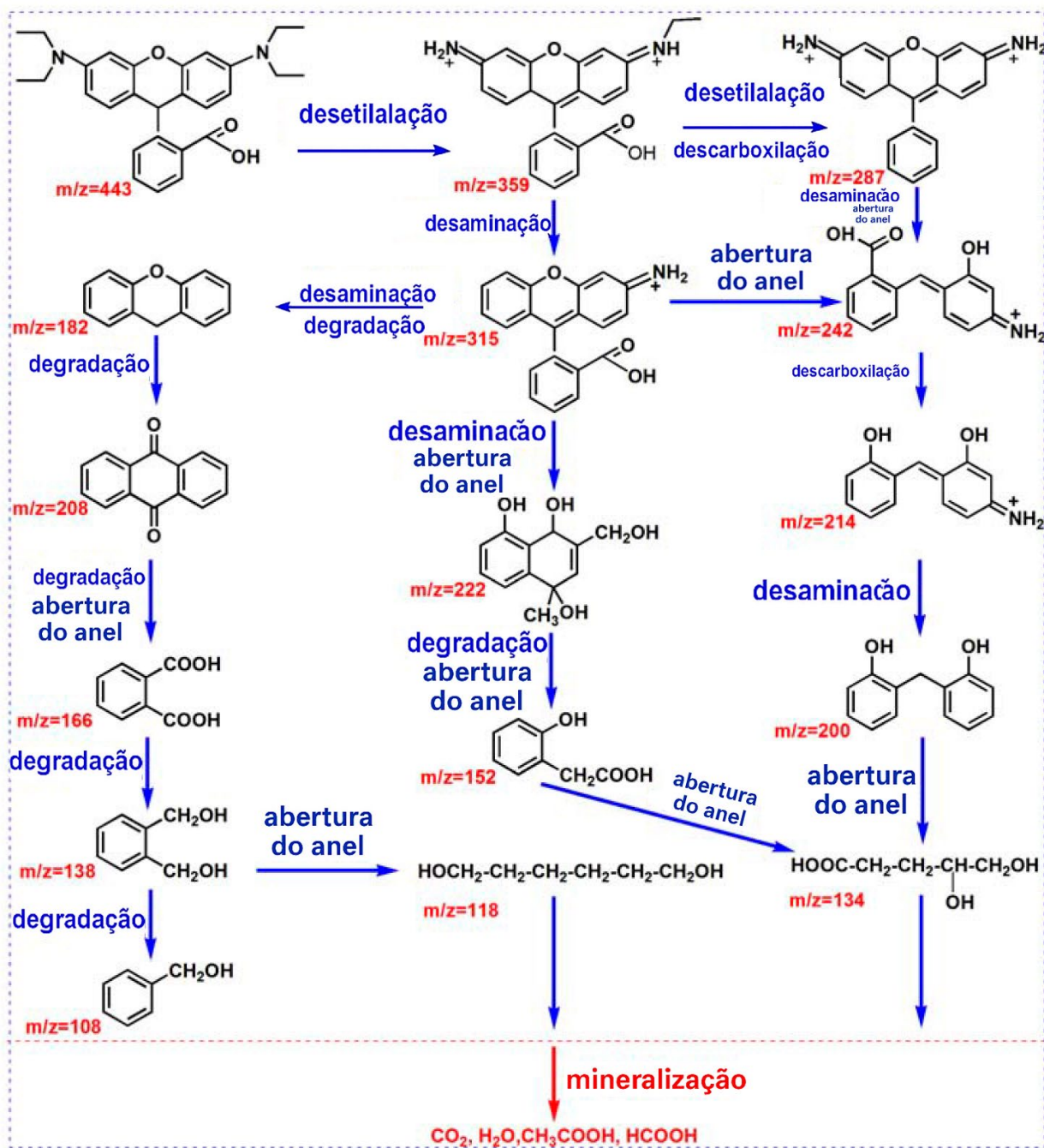


Figura 6. As possíveis vias de degradação do RhB (tradução nossa) [38].

1.8 Lei de Lambert-Beer

A espectroscopia constitui o campo de estudo dedicado à investigação da interação entre a radiação eletromagnética, como a luz, e a matéria. O princípio fundamental subjacente a esta técnica reside na constatação de que as moléculas absorvem e emitem radiação de maneiras distintas e características, as quais são intrinsecamente dependentes da natureza das ligações químicas e da estrutura molecular presentes. Esta propriedade permite a

aplicação da espectroscopia em diversas áreas, incluindo a cinética química. Se, por exemplo, os reagentes e produtos envolvidos em uma determinada reação química exibirem espectros de absorção ou emissão diferenciados, torna-se viável monitorar e quantificar a velocidade dessa reação por meio da análise das variações na intensidade da luz absorvida ou emitida ao longo do tempo.

Os alicerces históricos da espectrofotometria quantitativa foram significativamente fortalecidos pelos trabalhos desenvolvidos entre 1852 e 1857 por Pierre Bouguer, Johann H. Lambert e August Beer, cujas investigações sobre a atenuação da luz na atmosfera terrestre e em outros meios foram pioneiras. Notavelmente, August Beer, em sua obra "Grundriss des photometrischen Calcüles", publicada em 1854, postulou que a perda de intensidade luminosa que atravessa uma fina camada homogênea de um meio, é proporcional a intensidade e a espessura da camada[41]. A formalização matemática deste princípio, frequentemente associada a Lambert, é expressa conforme apresentado na equação 12

$$I(L) = I_0 e^{(-\alpha L)} \quad (12)$$

Os termos na Equação (12) são descritos como sendo: I_0 a intensidade inicial da luz; $I(L)$ a intensidade luminosa após atravessar a distância (L) no meio; L a espessura percorrida e α sendo coeficiente de absorção Neperiano. Entretanto, a formulação atual da lei de Lambert-Beer apareceu pela primeira vez na publicação de Luther em 1913, como segue na Equação (13)[41], [42]

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon Lc \quad (12)$$

Foi nesta formulação que a absorbância foi definida como a quantidade de luz que é absorvida pela amostra, e sendo diretamente proporcional ao caminho óptico e a concentração da solução. Sendo a absorbância é definida como o logaritmo do inverso da

transmitância, ϵ a absorvidade molar, L é o caminho óptico, c é a concentração molar da espécie em solução e T a transmitância.

E por fim a transmitância T é definida como mostrada na equação (14)

$$T = \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0} \quad (13)$$

Onde a transmitância é a intensidade de saída (I_{λ}) em relação a intensidade de entrada (I_{λ}^0).

2 Materiais e métodos

Nesta seção serão descritos os materiais e os procedimentos realizados para a caracterização das amostras de SrTiO_3 dopadas com Al, La e Pr. na forma de pó. Neste trabalho, foi analisada a degradação da RhB por fotocatalise dessas amostras com as seguintes composições:

- $\text{Sr}_{1-3(x+y)/2}\text{Pr}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, com $x = 0,01$ e $y = 0,05$ (SLPT5) e $0,10$ (SLPT10) e preparadas pelo método dos precursores poliméricos[43].
- $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ com $x = 0,01$ e $y = 0,05$ (SPTA5) e $0,10$ (SPTA10)

As amostras usadas nesse trabalho foram preparadas a partir de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa [44], [45], [46] através dos métodos dos precursores poliméricos e hidrotermal. A seguir será feita a descrição dessas sínteses e apresentação dos principais resultados obtidos nesses trabalhos, cujo foco principal foi o estudo de propriedades ópticas e a correlação com propriedades estruturais.

2.1 Síntese

As amostras de SrTiO_3 na forma de pó utilizadas nesta dissertação foram previamente sintetizadas e caracterizadas em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa. As amostras dopadas com Lantânio e Praseodímio ($\text{SrTiO}_3\text{:Pr,La}$) e com Alumínio e Praseodímio ($\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$) foram obtidas por duas rotas distintas: o método dos precursores poliméricos (MPP) e o método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM). O Método precursores poliméricos, também muitas vezes conhecido como método Pechini

modificado,[46], [47] é amplamente utilizado para a síntese de óxidos metálicos e materiais cerâmicos com alta pureza e controle estrutural. Nesse processo, sais metálicos, como nitratos, são dissolvidos em uma solução que contém polímeros, como ácido cítrico ou etilenoglicol, que atuam como agentes quelantes para os íons metálicos. A solução é aquecida, promovendo a polimerização e formando um gel homogêneo no qual os íons metálicos estão uniformemente distribuídos. Após a formação do gel, ele é seco para remover o solvente e, posteriormente, calcinado a altas temperaturas para decompor os componentes orgânicos, resultando no óxido metálico desejado. Por sua vez, o método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM) é uma técnica que utiliza a radiação de micro-ondas para aquecer rapidamente uma suspensão dos precursores em água, dentro de uma autoclave selada. O aumento de pressão e temperatura promove a rápida cristalização do material em nano ou micropartículas.

Para a obtenção de amostras de SrTiO_3 puro e dopado são utilizados o método de co-precipitação com hidrotermalização e método dos precursores poliméricos. Amostras de SrTiO_3 com incorporação de íons de Pr, La e Al preparadas por estas duas metodologias seguiram os procedimentos experimentais de síntese descritos nas referências [44], [46-50].

No método de co-precipitação, são obtidas suspensões, baseadas na hidrólise de um alcóxido ou sal dos metais de interesse. O primeiro passo é dissolver o reagente de partida em um solvente (por exemplo, água) sob constante agitação. Nessa etapa, poderão ser adicionados templates ou surfactantes ao frasco reacional, também sob agitação, a fim de controlar o crescimento de partículas e obter materiais nanoestruturados. A seguir, será adicionado ao frasco contendo os reagentes de partida uma base, tal como, NaOH, KOH ou NH_4OH , para precipitação dos respectivos cátions na forma de hidróxidos. A escolha da base, bem como sua concentração dependerá dos resultados obtidos em relação à formação de fase, tamanho e forma das partículas dos pós dopados.

O processo de hidrotermalização assistida por microondas é genuinamente uma técnica aplicada as sínteses de baixas temperaturas [36] e curtos tempos com altas taxas de aquecimento em relação a própria hidrotermalização convencional ou ainda ao método dos precursores poliméricos e misturas de óxidos[50]. Neste processo a radiação eletromagnética (microondas) age diretamente sobre os dipolos permanentes da água (solvente), os quais oscilam e transferem energia em forma de calor para o soluto, auxiliando assim em seu processamento[50]. A direta interação da radiação com a matéria torna este processo mais eficiente tanto do ponto de vista científico quanto econômico.

No processo de hidrotermalização, suspensões coloidais são preparadas e envelhecidas por meio de um processo hidrotermal (hidro=água; termal=calor). Neste processo é empregada

uma “autoclave” em aço inoxidável, com um recipiente de PTFE (material plástico sintético, conhecido popularmente como Teflon) em seu interior onde a suspensão é colocada[50]. O sistema então é selado e aquecido provocando um aumento na pressão, devido à evaporação do solvente, até que seja atingido o equilíbrio[50]. Dessa forma, não ocorrerá a evaporação total do líquido. O aquecimento da “autoclave” fornecerá energia ao sistema para que ocorra a formação dos compostos e o crescimento das partículas.

A literatura científica há mais de uma década tem apontado as vantagens da síntese de pós de cerâmicas avançadas via reações hidrotermais[36], sendo as reações na presença de microondas um tópico em especial no campo das sínteses hidrotermais. Dentre as vantagens relacionadas ao processo da síntese hidrotermal assistida por microondas encontram-se: (a) que a cinética de reação é fortemente afetada por uma pequena variação na temperatura; (b) que há direta interação da radiação eletromagnética com a matéria, otimizando o processamento (c) que novos produtos meta-estáveis podem ser formados; (d) que monocristais são geralmente obtidos; (e) que produtos de alta pureza podem ser obtidos a partir de precursores impuros; (f) que na maioria dos casos nenhum precipitante é requerido e assim a reação é menos onerosa; (g) que a poluição é minimizada devido às condições de síntese[51]. Outro aspecto interessante associado a técnica advém das diversas vias de otimização das condições de sínteses como: variação da temperatura, pressão, volume do solvente, pH, quantidade e relação molar entre os reagentes[52]. A combinação e ajuste desses parâmetros são essenciais na obtenção da morfologia e tamanho de grão dos materiais sintetizados por este método.

Materiais semicondutores nanoestruturados são sintetizados por esse sistema com temperaturas, tempos de processamento e taxas de aquecimentos apropriados a cada sistema. Após a hidrotermalização os pós são lavados com água deionizada e etanol por centrifugação ou decantação para a retirada do excesso de bases e /ou surfactante e secos em estufa a 60°C para as posteriores caracterizações.

Materiais óxidos semicondutores nanocristalinos também podem ser preparados por método de precursores poliméricos, o qual está baseado na formação de uma rede polimérica orgânica obtida através da preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico com a concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a mobilidade dos cátions, distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica. A imobilização dos cátions em uma cadeia polimérica rígida possibilita a redução da segregação dos metais, particularmente durante o processo de decomposição do polímero em altas temperaturas[53].

O método dos precursores poliméricos é fundamentado na quelação ou complexação dos cátions por um ácido hidrocarboxílico. O processo de complexação ocorre com a reação em uma solução aquosa entre os sais metálicos e o ácido carboxílico, em geral ácido cítrico, formando um citrato metálico. A esta solução, é adicionado um di-álcool, como o etilenoglicol. O grupo hidroxila alcoólico (-OH) reage com o grupo ácido carboxílico (-COOH), tendo como produtos desta reação água e um produto dímero do éster. Esta reação ocorre sucessivamente e é formada então a cadeia polimérica por meio de uma reação de esterificação. Neste processo, portanto, o ácido cítrico é um agente quelante e o etilenoglicol um agente polimerizante.

Posteriormente, o poliéster é submetido a tratamento térmico entre 300 °C e 400 °C para que ocorra sua pirólise, com a conseqüente eliminação de material orgânico e água. Nesta etapa, existe a possibilidade da formação de uma fase intermediária de um carbonato misto dependendo dos íons metálicos presentes no poliéster [54]. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos subseqüentes em temperaturas de acordo com os cátions constituintes do óxido metálico esperado

O processo de obtenção de materiais semicondutores nanoestruturados é feito através do método de co-precipitação. Inicialmente, são preparadas suspensões através da hidrólise de um alcóxido ou sal dos metais de interesse. Para controlar o crescimento de partículas e obter materiais nanoestruturados, podem ser adicionados templates ou surfactantes. Em seguida, uma base é adicionada para precipitar os cátions na forma de hidróxidos.

importante ressaltar que para o $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al 10\%}$ (STPA10), uma segunda amostra foi utilizada, porém após a formação do polímero, a solução foi submetida a um tratamento térmico inicial a 300°C por 2 horas para remoção de material orgânico, seguido de calcinação a 700°C por 4 horas para cristalização. a fim de averiguar os benefícios dessa alteração para a atividade de degradação.

Não foram realizadas sínteses adicionais neste estudo, limitando-se à caracterização e aplicação do material fornecido.

2.2 Sistema de reação fotocatalítica customizada

Para os ensaios de fotocatalise foram conduzidos em uma câmara de reação fotocatalítica customizada, projetado para isolar o sistema de fontes de luz externas e garantir condições de irradiação consistentes (Figura 7). O sistema consiste em:

- **Câmara de reação:** Uma caixa com dimensões de construída com o interior revestido em tinta preta fosca para minimizar a reflexão de luz.

- **Fonte de irradiação:** Dois diodos emissores de luz (LEDs) com pico de emissão em 370 nm e potência nominal de 30 mW cada. Os LEDs foram fixados em hastes ajustáveis, posicionados a uma distância de aproximadamente 5 cm da superfície da solução contida no béquer. A irradiação de um LED incidia a 90° em relação à superfície, e a do outro, a 180°.
- **Sistema de agitação:** Um agitador magnético foi posicionado na base da câmara para garantir a homogeneização da suspensão durante todo o experimento.
- **Alimentação elétrica:** Os LEDs foram alimentados por uma fonte de tensão DC, garantindo uma emissão de luz estável

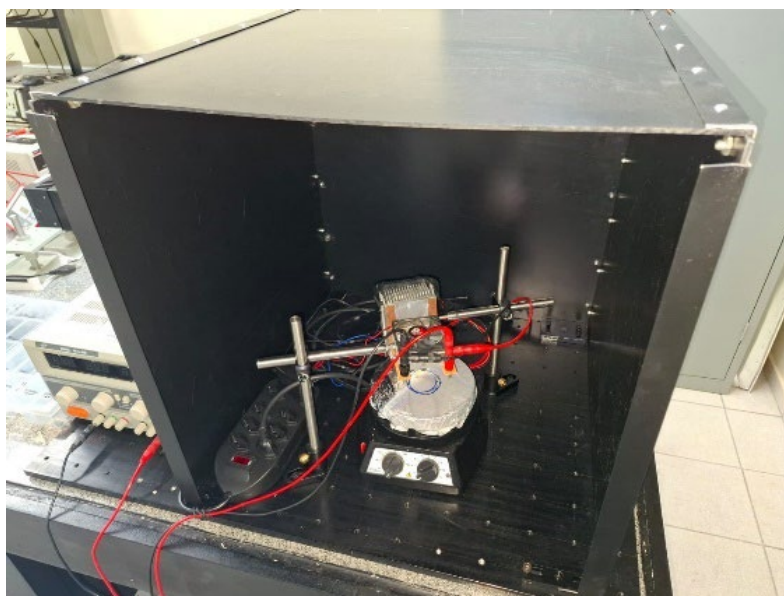


Figura 7. Câmara de reação fotocatalítica montada para excluir quaisquer fontes de radiação luminosa externas.

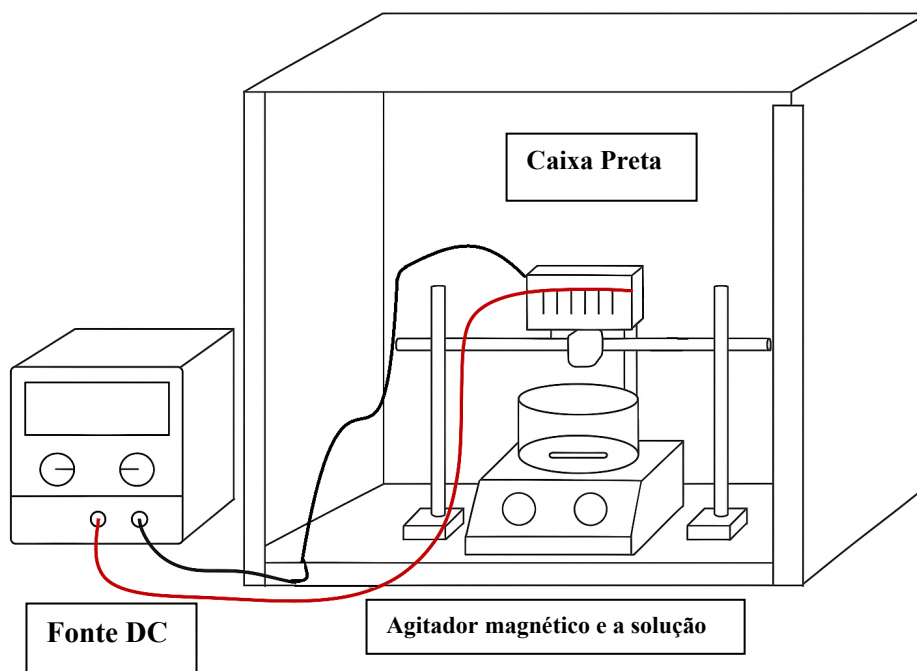


Figura 8. Esquematização da câmara de reação fotocatalítica

2.3 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Utilizar-se-á da Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-VIS-NIR) (Cary), modelo 5G, para medida de absorbância. A partir dos espectros é possível calcular a energia de gap. A absorção fundamental com a correspondente excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução pode ser usada para determinar o valor da energia da banda de gap. Dependendo das características do material, desenvolvimentos teóricos levam a diferentes leis do coeficiente de absorção (α) em função da energia de fóton ($h\nu$), e podem ser calculados pela equação:

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2}$$

em que A é uma constante, h é a constante de Planck e ν é a frequência. Traçando o gráfico $\alpha \times \log/T$ em função de $h\nu$ obtém-se o valor do gap. Essa técnica também será utilizada para medida de absorção óptica das alíquotas da solução de RhB com amostras SrTiO_3 dopadas pelas duas rotas de preparação em função do tempo, sendo possível determinar a efetividade dessas amostras na fotodegradação do corante orgânico.

2.4 Procedimento para os Ensaios de Fotodegradação

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada por meio da degradação do corante RhB sob irradiação UV. Para cada ensaio, uma mistura heterogênea (suspensão) foi preparada pela adição de 100 mg do fotocatalisador em pó a 39 mL de água deionizada em um béquer de 50 mL. A esta suspensão, foi adicionado 1 mL de uma solução estoque de RhB, resultando em um volume final de 40 mL e uma concentração inicial de RhB de 2,5 ppm.

Antes de iniciar a irradiação, a suspensão foi mantida sob agitação magnética constante e no escuro por um período de 30 minutos. Este procedimento teve como objetivo estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção entre as moléculas do corante e a superfície do catalisador. Após esta etapa, uma alíquota inicial (tempo $t=0$) foi coletada para análise.

Subsequentemente, o sistema foi exposto à irradiação proveniente de dois LEDs UV (370 nm, 30 mW cada), posicionados no interior do reator fotocatalítico, dando início à reação. Para monitorar o progresso da degradação, alíquotas de 4 mL da suspensão foram coletadas em intervalos de tempo predeterminados: a cada 10 minutos durante os primeiros 80 minutos, a cada 20 minutos até completar 180 minutos, e uma medição final aos 240 minutos.

Cada alíquota coletada foi transferida para um microtubo e centrifugada a 4000 rpm por 10 minutos para sedimentar completamente as partículas do catalisador. O sobrenadante límpido foi então cuidadosamente transferido para uma cubeta de quartzo, e seu espectro de absorbância foi medido em um espectrofotômetro UV-Vis. Após cada medição, a alíquota (sobrenadante + catalisador) era retornada ao béquer para dar continuidade à reação.

2.5 Ensaios de reutilização do catalisador

A estabilidade e a capacidade de reutilização dos fotocatalisadores de maior desempenho foram investigadas por meio de ensaios de ciclagem. Ao final de um ciclo de reação de 240 minutos, o pó do catalisador foi recuperado da solução por centrifugação por 10 min. O catalisador foi reutilizado em um novo ensaio de degradação, seguindo exatamente o mesmo procedimento descrito na seção 3.4, exceto que as medições foram feitas em intervalos maiores (tempo inicial, 60 minutos e 240 minutos). Este processo foi repetido por um total de três ciclos.

3 Resultados e discussões

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados da avaliação da atividade fotocatalítica das amostras de SrTiO_3 . A eficiência de cada material na degradação do corante RhB foi quantificada, e os resultados são comparados a fim de correlacionar o desempenho fotocatalítico com a composição e o método de síntese de cada amostra. Para a análise espectroscópica, a calibração da linha de base (*baseline*) foi realizada com uma cubeta de quartzo vazia.

A Figura 9 ilustra visualmente o processo de degradação para a amostra SLPT5, onde a descoloração da solução de RhB ao longo do tempo de irradiação UV é evidente.

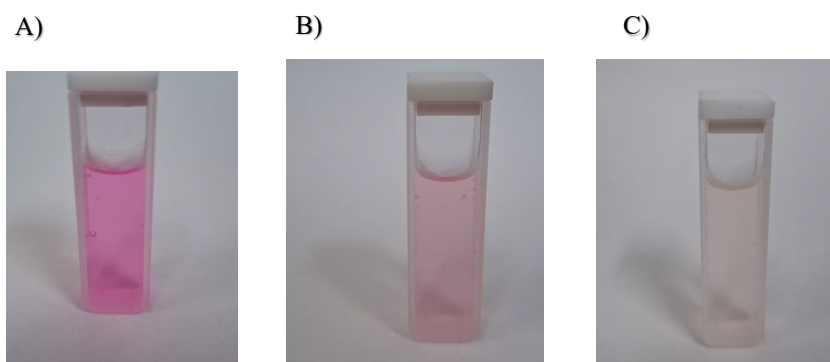


Figura 9. Evidência visual da fotodegradação da solução de Rodamina B 2,5 ppm na presença do fotocatalisador SLPT5. As imagens correspondem aos tempos de irradiação de: (A) 0 minutos, (B) 120 minutos e (C) 240 minutos. E concentrações aproximadas de (A) 2,5 ppm; (B) 1,38 ppm; e (C) 0,70 ppm

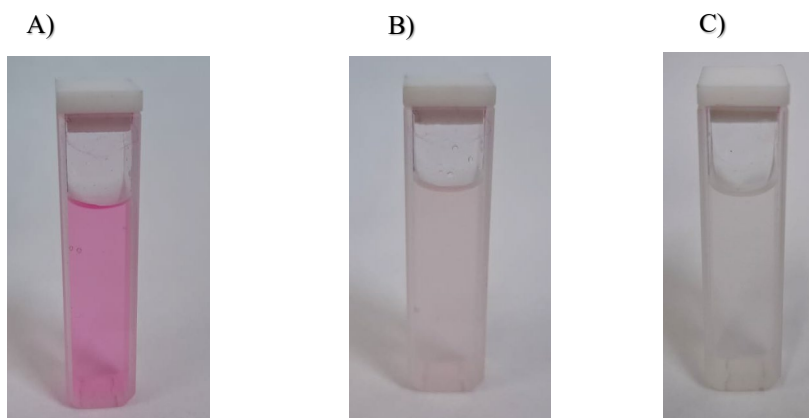


Figura 10. Comparação visual da degradação da RhB pela amostra SLPT10 em diferentes tempos de irradiação: (A) tempo inicial ($t=0$), (B) 120 minutos e (C) 240 minutos. Concentrações aproximadas de (A) 2,5ppm (B)0,23 ppm, e (C) 0,03 ppm

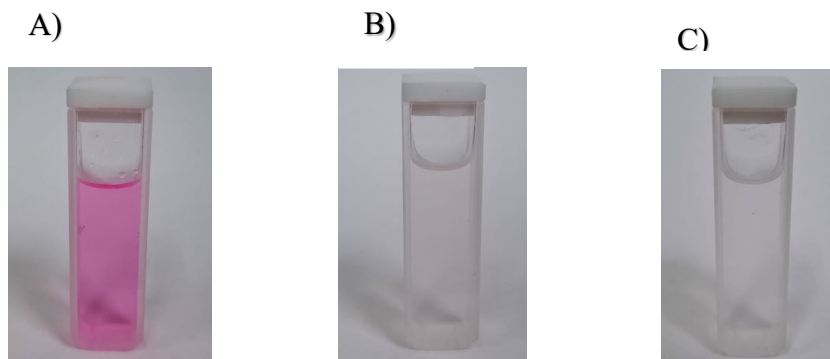


Figura 11. Comparação de coloração da solução STPA10. Na Figura (11-A) é visível a coloração intensa avermelhada da RhB no tempo inicial, já, na figura (11-B) ao passo 120 minutos é possível ver uma descoloração da solução. Por fim na figura (11-C) após 240min é possível notar a descoloração total da solução. Concentrações aproximadas de (A) 2,5ppm (B) 0,03 ppm, e (C) 0 ppm.

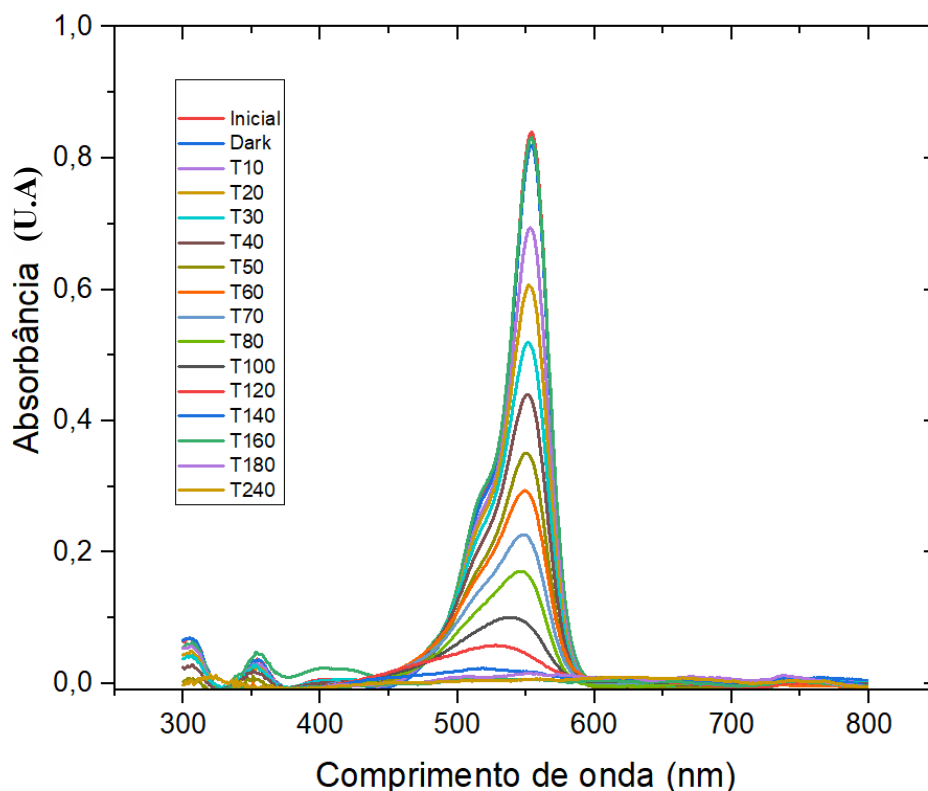


Figura 52. Espectros de absorvância em função do tempo de exposição ao longo de 240 minutos para amostra SLPT10. A legenda indica diferentes tempos de análise, onde TN corresponde a N minutos após o início do processo, variando de T10 (10 minutos) a T240 (240 minutos).

Na Figura 12 são apresentados espectros de absorvância em função do tempo de exposição para a amostra SLPT10 preparada pelo método dos precursores poliméricos. Como descrito na seção Materiais e métodos, foram retiradas alíquotas após cada tempo indicado nessa Figura e realizadas medidas de absorvância. A absorvância da solução sobrenadante (líquido claro sem o catalisador após centrifugação) é medida usando um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda onde a RhB absorve ($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$)[40]. Para a medida feita antes da exposição ultravioleta, é possível observar no espectro de absorvância bem definido na faixa de comprimento de onda entre 500 e 600 nm, como visto na literatura [47] sendo característico da RhB. Pela lei de Beer-Lambert, a absorvância de uma solução é diretamente proporcional à concentração do analito (neste caso, RhB)[55]. Assim, a análise da intensidade desse pico pode fornecer um indicativo do comportamento da concentração de RhB não degradada na solução. À medida que a amostra é submetida à exposição ultravioleta no sistema de fotocatalise montado, a intensidade desse pico vai gradativamente diminuindo até valores próximos de 0. Esse comportamento é um indicativo que a RhB foi praticamente fotodegradada na sua totalidade para a quantidade deste fotocatalisador utilizado, concentração inicial de RhB bem como para as condições do aparato montado.

Na Figura 13 é mostrada a eficiência da degradação em função do tempo de exposição da solução e da amostra de fotocatalisador à luz UV. A eficiência de degradação é dada como uma relação da concentração em determinado tempo de exposição com a concentração no tempo inicial[47] A concentração em cada tempo de exposição está sendo determinada pelo máximo da curva de absorbância. Assim, C_0 representa a concentração inicial de RhB quando a irradiação UV é implementada ($t = 0$). É a concentração após o período de agitação no escuro. Para cada ponto de tempo t em que uma amostra foi coletada e a concentração C foi determinada, calcula-se a razão: $C/C_0 = (\text{concentração no tempo } t) / (\text{concentração inicial em } t = 0)$. Este valor C/C_0 é uma fração adimensional que representa a proporção do corante inicial que ainda resta na solução no tempo t . Em $t = 0$, $C = C_0$, então $C/C_0 = 1$. À medida que a fotocatalise progride e o corante é degradado, C diminui, fazendo com que a razão C/C_0 também diminua em direção a zero.

A concentração relativa do corante (C/C_0) em cada intervalo de tempo foi determinada diretamente a partir dos dados de absorbância medidos no pico de 554 nm. Esta abordagem é validada pela Lei de Beer-Lambert, que descreve a relação linear entre a absorbância (A) e a concentração (c) de uma espécie em solução, conforme a equação:

$$A = \epsilon Lc$$

onde ' ϵ ' é a absortividade molar do composto (uma constante para a RhB neste comprimento de onda) e ' L ' é o caminho óptico (a largura da cubeta, que também é constante).

Assim, para a concentração inicial (C_0), temos a absorbância inicial (A_0):

$$A_0 = \epsilon L C_0$$

E para a concentração em um tempo t (C), temos a absorbância correspondente (A):

$$A = \epsilon L C$$

Ao calcularmos a razão entre essas duas medições, os termos constantes ' ϵ ' e ' L ' se cancelam:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\epsilon L C}{\epsilon L C_0} = \frac{C}{C_0}$$

Portanto, a razão entre as absorbâncias (A/A_0) é numericamente igual à razão entre as concentrações (C/C_0), o que justifica o cálculo utilizado para construir as curvas de degradação.

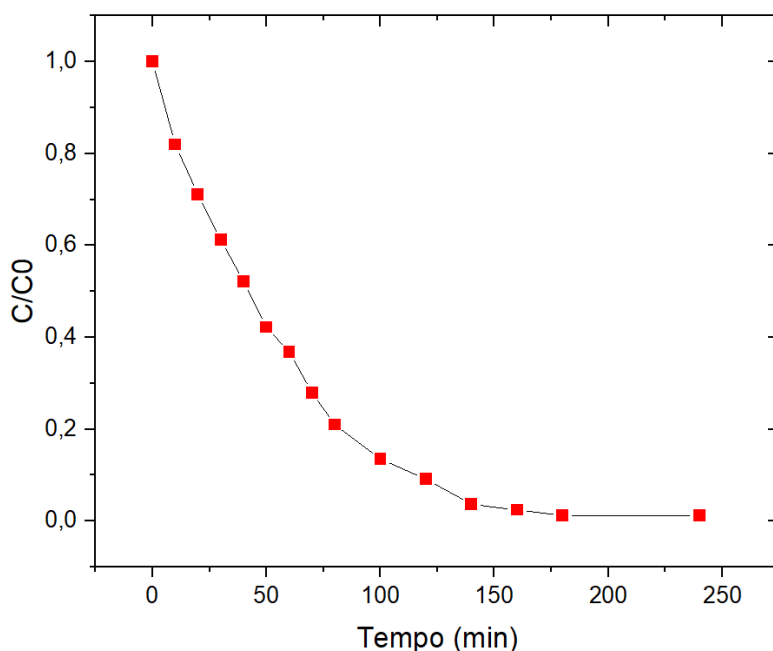


Figura 13. Curva de degradação mostrando a eficiência da fotodegradação para a amostra SLPT10. Os pontos representam a concentração final pela inicial para cada intervalo de tempo medido (T=0 a T=240)

Na Figura 14 é apresentada a eficiência da degradação em função do tempo de exposição da solução e da amostra de fotocatalisador à luz UV em escala logarítmica. A partir da análise dessa Figura é possível observar que a eficiência de degradação da RhB nessa configuração segue uma tendência linear. Se a fotodegradação, portanto, realmente segue uma cinética de primeira ordem, o gráfico de $\ln(C_0/C)$ versus t resulta em uma linha reta que passa pela origem (0,0), como mostrados em outros trabalhos [55]. Para confirmar a linearidade e calcular a constante de velocidade, é realizada uma regressão linear nos pontos de cada série de dados, como mostrado na Figura 14 para a amostra SLPT10. Assim, a fotodegradação segue a relação [40]:

$$\ln(C_0/C) = K_{app} t;$$

onde a inclinação da linha reta obtida na regressão linear é definida como a taxa constante (K_{app}) em que a fotodegradação ocorre em função do tempo (t). Nesta Figura, K_{app} nos 150 primeiros minutos apresenta valor de $0,02436 \text{ min}^{-1}$. É possível observar também que a partir de 160 min a concentração de RhB está tão baixa em relação a quantidade de pó na solução que há ocasiona um leve aumento da taxa de degradação como visto na figura 14 e corroborado pelo valor de K_{app} encontrado nesse intervalo de para $0,03241 \text{ min}^{-1}$, depois de 200 minutos a taxa volta a cair e comparando com o resultado do gráfico 13 notasse a

concentração de RhB próximo a 0 indicando que toda a RhB provavelmente presente foi completamente degradada neste valor de tempo.

A presença de três regimes lineares sucessivos evidência que o sistema não segue uma cinética de pseudo-primeira ordem simples, mas sim uma cinética aparente dependente da fase do processo fotocatalítico. A transição entre regimes mostra que a relação entre disponibilidade de sítios, transparência óptica e concentração de substrato controla diretamente o valor de κ .

O ajuste segmentado permite distinguir esses efeitos e, portanto, oferece uma interpretação mais completa, para acompanhar simultaneamente todas as transições eletrônicas relevantes do cromóforo.

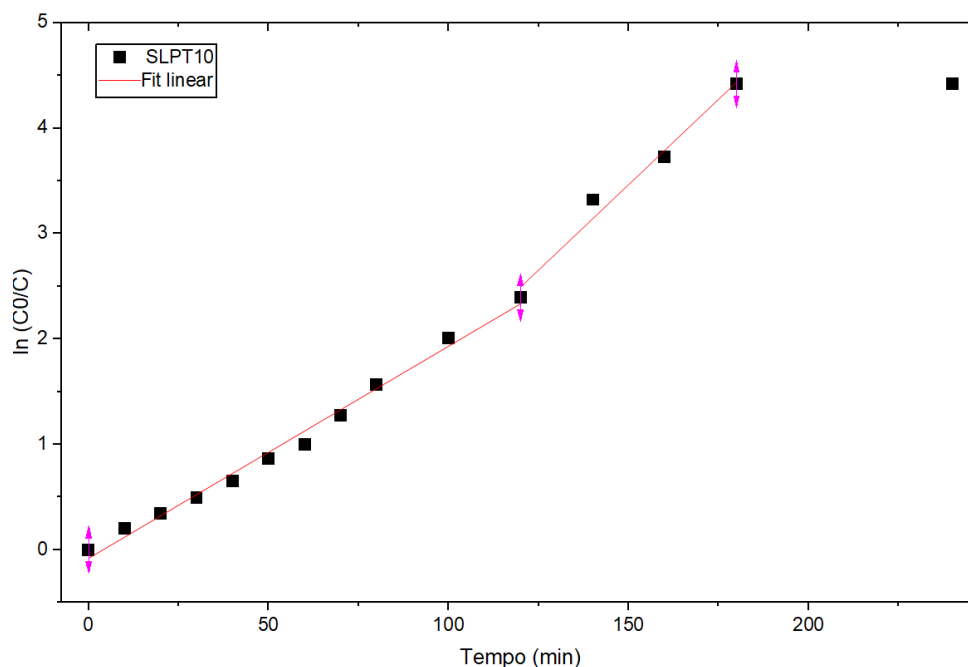


Figura 14. Gráfico Eficiência da fotodegradação da concentração inicial pela concentração final dopar a amostra SLPT10. A inclinação da reta resulta em um valor para K_{app} igual a $0,02013 \text{ cm}^{-1}$ até os 150 primeiros minutos após isso o valor é de $0,03241 \text{ cm}^{-1}$. Além de contar com um $R^2 = 0,992$, mostrando o qual bom o ajuste foi.

Na Figura 15 são mostrados espectros de absorção em diferentes tempos de exposição para a amostra SLPT5. Em tempo inicial, é observado picos característicos de absorção relativos à RhB como para a amostra SLPT10. No entanto, diferentemente desta amostra, a região na faixa de 500 a 600 nm não apresenta diminuição dos valores de intensidade para a linha de base, indicando haver quantidade considerável de RhB não degradada mesmo para tempo de exposição de 240 min. Na Figura 16, em que é mostrada a eficiência de degradação, a concentração final de RhB é pouco menor que 30% da concentração inicial. Na

Figura 17, em que é mostrada a eficiência de degradação em escala logarítmica, o valor obtido para a K_{app} é igual a $0,00512 \text{ min}^{-1}$, quase cinco vezes menor que para a amostra SLPT10. Assim, esses resultados indicam uma eficiência consideravelmente maior para a amostra com 10% at. La. Além de se observar que diferente do SLPT10 o SIPT5 não chegou na fase em que teria sua maior taxa de degradação, na situação em que há uma concentração maior do pó em relação a quantidade de RhB restante na solução. Como visto no caso do SLPT10.

Uma possibilidade para esse comportamento seria o fato de que o dopante atuaria como um "coletor" de elétrons para evitar a recombinação elétron-buraco.[32] Com metade da quantidade de La, haveria menos "sítios de captura" disponíveis para os elétrons excitados do SrTiO_2 . Isso resultaria em uma separação de carga menos eficiente. Como consequência da separação de carga menos eficiente, uma fração maior dos pares elétron-buraco gerados no SrTiO_3 se recombinaria antes que pudessem reagir para formar os radicais oxidantes ($\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$) responsáveis pela degradação do corante. Entretanto, a adição de íons La^{3+} resulta na formação de vacâncias de Sr^{2+} para a compensação de carga[56]. Essas vacâncias formam, portanto, centro de cargas negativos, que poderiam contribuir para a separação de cargas mais eficiente. Além disso, esses centros negativos na superfície do material podem atrair a RhB uma vez sua estrutura geral possui um nitrogênio quaternário que permanece carregado positivamente em uma ampla faixa de pH, conferindo à molécula sua característica catiônica [57]. Essa carga positiva é o que permite a interação eletrostática com superfícies carregadas negativamente.

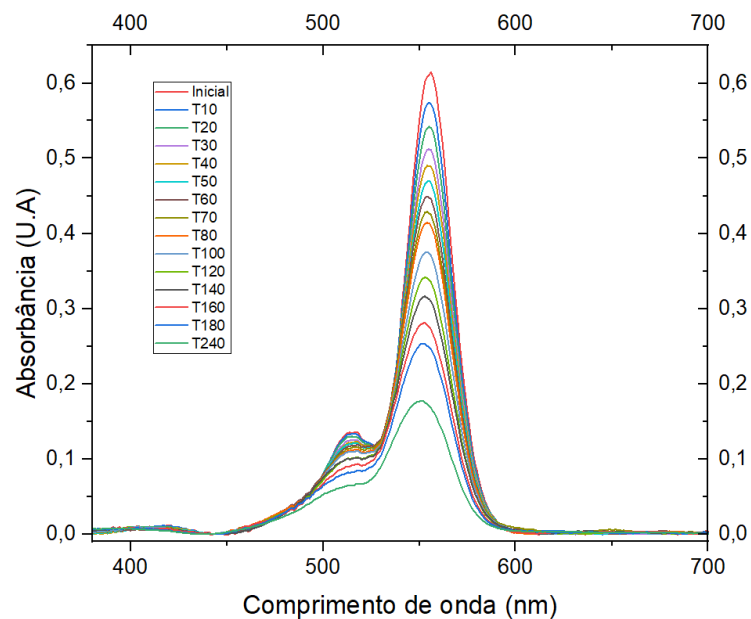


Figura 15. Evolução dos espectros de absorvância da solução de Rodamina B (2,5 ppm) na presença do fotocatalisador SLPT5, em função do tempo de irradiação UV. Cada espectro corresponde a um intervalo de tempo de análise, conforme a legenda, de $t=0$ (Inicial) a $t=240$ minutos. A supressão progressiva do pico de absorção característico da Rodamina B em 554 nm evidencia a degradação do corante.

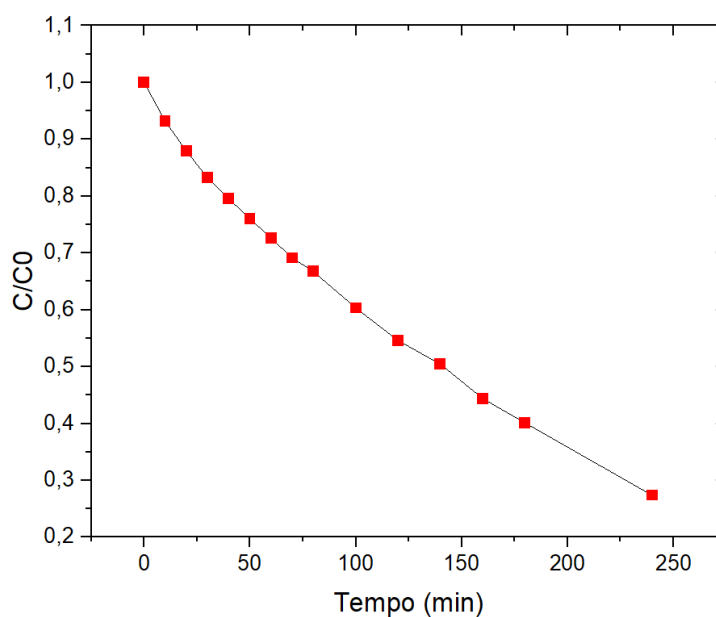


Figura 16. Curva de degradação mostrando a eficiência da fotodegradação par a amostra SLPT5. Representando a concentração inicial pela final para cada medição.

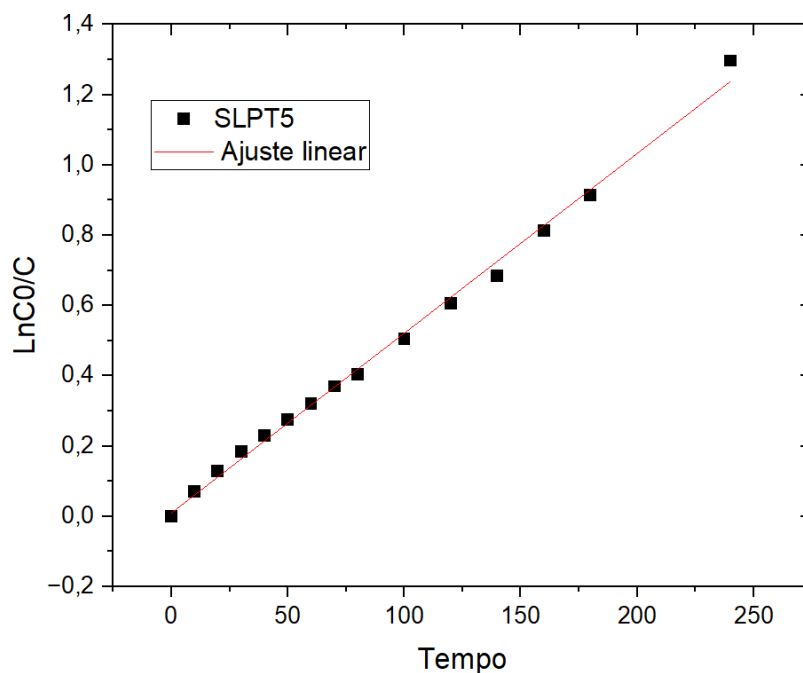


Figura 17. Concentração final pela inicial do SLPT5 no intervalo de tempo de T=0 a T=240 min. O valor obtido para K_{app} é igual a $0,00512 \text{ cm}^{-1}$ a partir do ajuste linear

Na Figura 18 são apresentados os espectros de absorção para a solução usando como fotocatalisador a amostra SPTA10. Essa amostra foi submetida a tratamento térmico a 700°C por 2 h uma vez que o pó nas condições de preparação como visto no trabalho feitos por Antonio et al. 2020 [49] não apresentou atividade fotocatalítica. Uma possível explicação seria a presença ainda de subprodutos de reação na superfície do material que poderiam estar dificultando a interação da RhB com o catalisador e/ou facilitando a processo que recombinação elétron-buraco. Na Figura 18 é possível verificar que após esse tratamento térmico os espectros de absorção têm considerável diminuição do valor de intensidade na região de 500 – 600 nm, indicando total degradação da RhB. Nas Figura 19 e 20, onde são apresentados os resultados de eficiência de degradação em escala linear e logarítmica, respectivamente, é possível observar que em tempo de exposição igual a 130 min já não há alterações no espectro, relativamente menor tempo comparada com a amostra SLPT10. O valor de K_{app} obtido foi igual a $0,02907 \text{ cm}^{-1}$ para os primeiros 100 minutos, quando analisados após esse tempo no intervalo de 110 a 150 minutos, há um aumento considerável da taxa de degradação como visto na curva linear da figura 20, o valor de k_{app} só confirma isso sendo de $0,06488 \text{ cm}^{-1}$ esse é o maior valor encontrado dentre as amostras medidas, por fim após 150 minutos a uma queda brusca na taxa de degradação fazendo o valor da constante ir para

$0,00797\text{ cm}^{-1}$, indicando que há uma diminuição da interação da RhB com o material, visto que há menos RhB na solução. E em conjunto com a figura 19, é possível afirmar então que não há mais RhB presente na concentração após 200 minutos e por isso a diminuição da taxa de degradação.

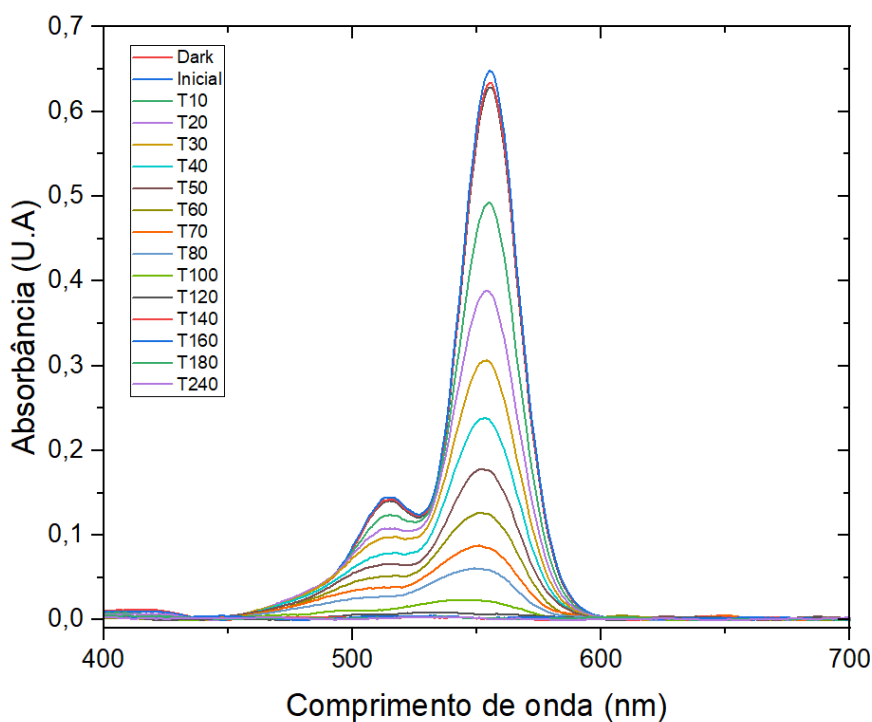


Figura 18. Medidas de absorbância ao longo de 240 minutos do SPTA10 aquecido 700° . O Pico Secundário ($\sim 520\text{ nm}$) que aparece como um "ombro" no espectro, é a assinatura da absorção de luz por dímeros de RhB (agregados de duas moléculas). O fato de o pico dos dímeros ($\sim 520\text{ nm}$) ser mais visível na amostra SPTA10, sugere que a superfície deste catalisador está promovendo a formação de dímeros de forma mais eficaz do que as outras amostras

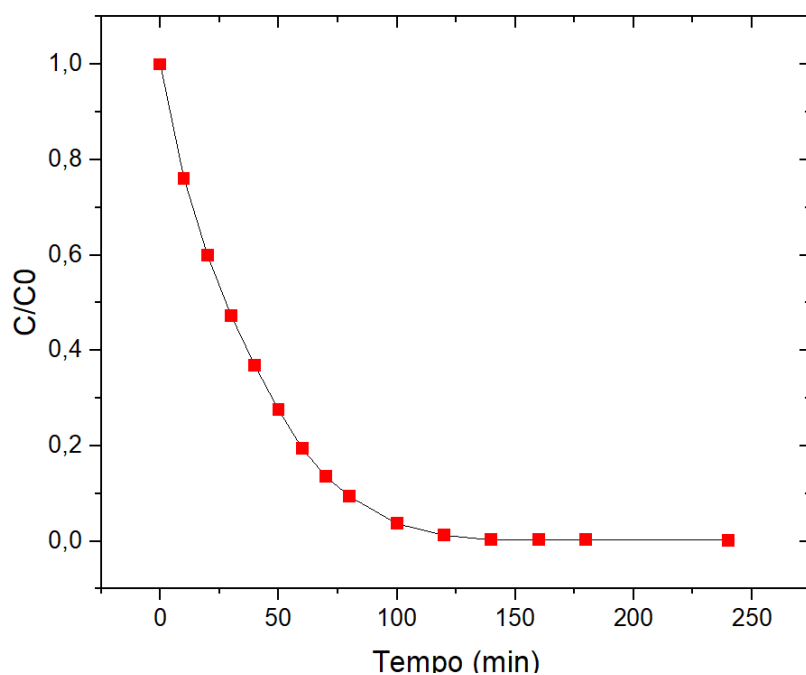


Figura 19. Concentração final pela inicial do SPTA10, quando comparados a literatura [40] apresenta grande similaridades ao passo que próximo aos 130 minutos a linha toque no zero indicando uma concentração nula de RhB

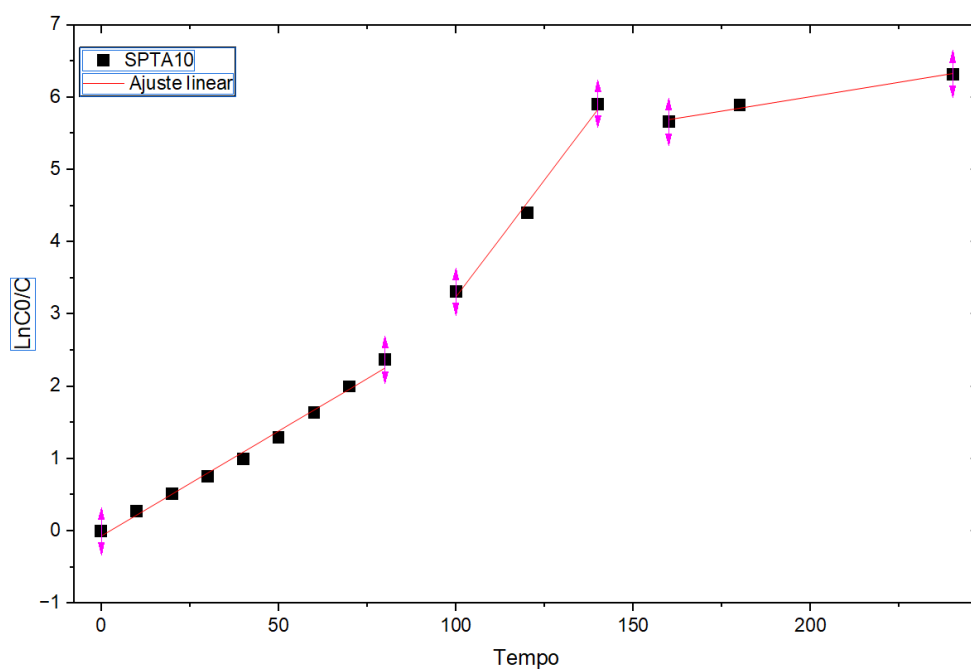


Figura 20. Concentração final pela inicial do SPTA10 aquecido a 700°C, nele é possível encontrar o fator de variação da degradação ao encontrar o coeficiente angular da reta[47] que tem como resultado 0,02907 cm^{-1} para os primeiros 100 minutos.

Nas Figuras. 21, 22 e 23 são apresentados os resultados do processo de fotocatalise para a amostra SPTA5. É possível observar que embora há atividade fotocatalítica, com o

tempo de exposição mesmo de 240 min ainda há em torno de 20% ainda de RhB não fotodegrada, indicando de fato uma dependência da quantidade de Al na amostra nesses resultados. O valor de K_{app} calculado foi de 0.00658 cm^{-1} , consideravelmente inferior quando comparado para a amostra SPTA10 que foi de $0,02907 \text{ cm}^{-1}$ no mesmo intervalo de tempo. E mesmo quando medidos na sua fase de maior taxa de degradação sendo de 0.00865 cm^{-1} ele ainda é inferior ao SPTA10.

As Figuras 21 e 22 detalham o desempenho fotocatalítico da amostra SPTA5. Embora a diminuição progressiva da banda de absorção em 554 nm confirme a existência de atividade fotocatalítica, a eficiência da amostra se mostrou notavelmente limitada. Ao final do ensaio de 240 minutos, a degradação foi incompleta, com aproximadamente 20% da concentração inicial de RhB ainda presente na solução ($C/C_0 \approx 0,2$).

Este resultado de baixa eficiência torna-se particularmente elucidativo quando comparado diretamente com o desempenho da amostra SPTA10, que promoveu a degradação completa do corante. O fator determinante para essa diferença drástica de desempenho é a concentração do dopante, uma vez que a amostra SPTA5 possui metade da concentração de íons de Alumínio (5%) em relação à SPTA10 (10%).

Conforme a literatura,[2] a inserção de íons Al^{3+} na rede do SrTiO_3 tem a função de suprimir os íons Ti^{3+} , que atuam como centros de recombinação para os pares elétron-buraco. Portanto, é razoável concluir que a menor concentração de Al^{3+} na amostra SPTA5 resulta em uma supressão menos eficaz desses centros de recombinação. Isso leva a uma maior probabilidade de aniquilação dos portadores de carga antes que eles possam iniciar as reações de degradação na superfície, justificando a menor atividade fotocatalítica observada

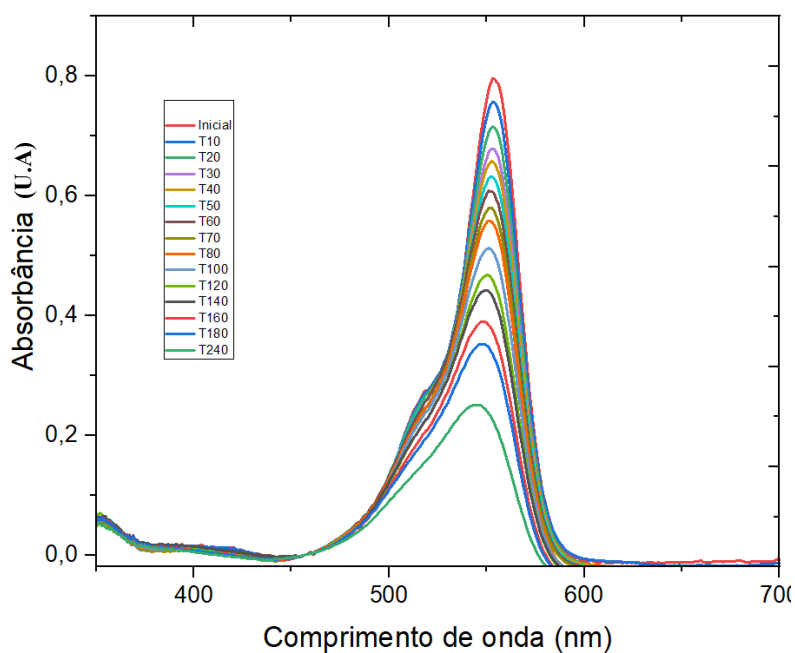


Figura 21. Evolução dos espectros de absorbância da solução de Rodamina B (2,5 ppm) durante o ensaio fotocatalítico com a amostra SPTA5. Cada curva corresponde a um intervalo de tempo de irradiação UV, de $t=0$ (Inicial) a $t=240$ minutos.

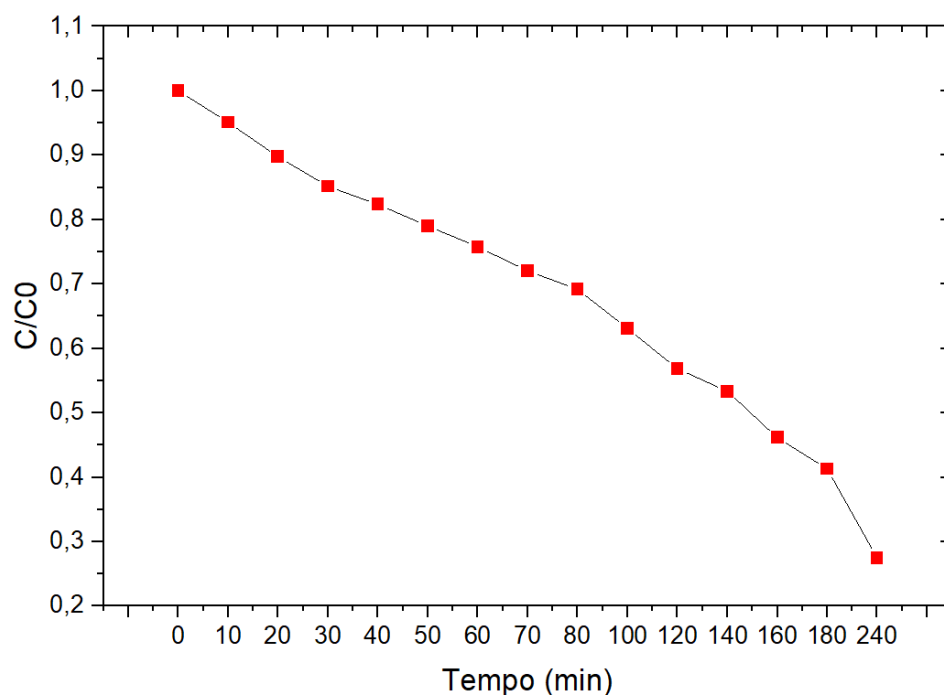


Figura 22. Concentração final pela inicial do SPTA5

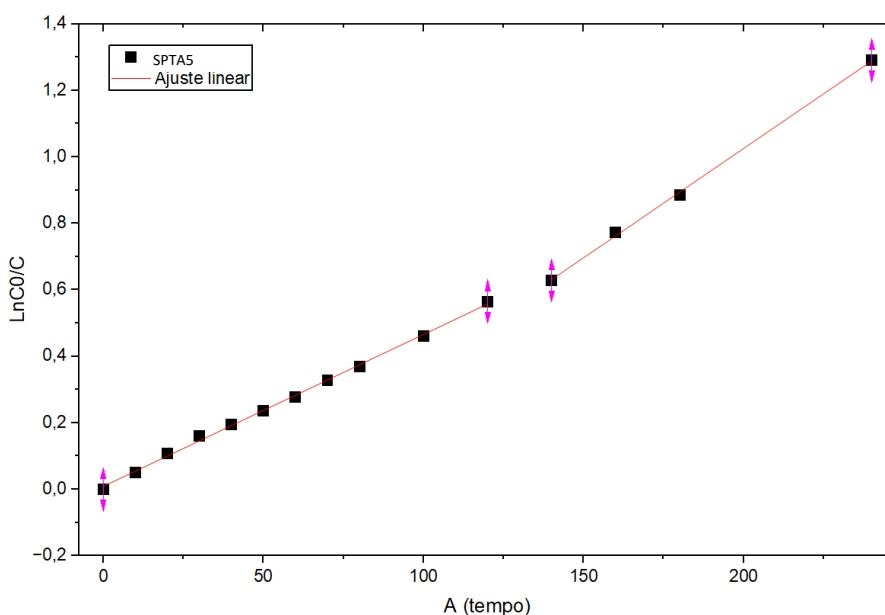


Figura 23. Concentração final pela inicial do SPTA5, para a fase de maior taxa de degradação ele possui um $K_{app} = 0,00865 \text{ cm}^{-1}$ e um $R^2 = 0,99$ mostrando que quando comprado com as outras amostras há um desempenho efetivamente menor na degradação.

O efeito nas propriedades fotocatalíticas com a inserção e átomos de Al^{3+} na estrutura do SrTiO_3 tem sido relacionada com a redução da concentração de íons de Ti^{3+} uma vez que esses íons são considerados centros de recombinação dos portadores de carga fotogerados, a sua redução foi favorável para melhorar o desempenho fotocatalítico [7]. Ademais, a inserção de íons Al^{3+} na estrutura do SrTiO_3 resulta na formação de vacância de O em outro mecanismo de compensação e cargas [44-47]. Uma concentração específica de vacâncias de oxigênio pode melhorar a separação de portadores de carga fotogerados e, assim, proporcionar um aumento máximo no desempenho fotocatalítico[24].

Em um teste com redução da quantidade de pó, usando a mesma concentração de RhB (2,5ppm). objetivo deste teste foi investigar se a quantidade de catalisador influenciava a degradação por dois mecanismos: a interação direta com o corante e um possível espalhamento da luz UV causado pela alta concentração de partículas, o que poderia reduzir a eficiência fotocatalítica.

Dessa forma. foram analisados espectros para uma quantidade de amostra de 33 mg de STPA5 ao invés dos 100mg usados anteriormente. E os resultados, como mostram as Figuras. 24 e 25, demonstram como que a redução da concentração do STPA5 reduziu a taxa de degradação da RhB. O que demonstra que os 100mg é uma concentração de certa forma ideal para um resultado satisfatório nas condições dos experimentos e amostras usadas.

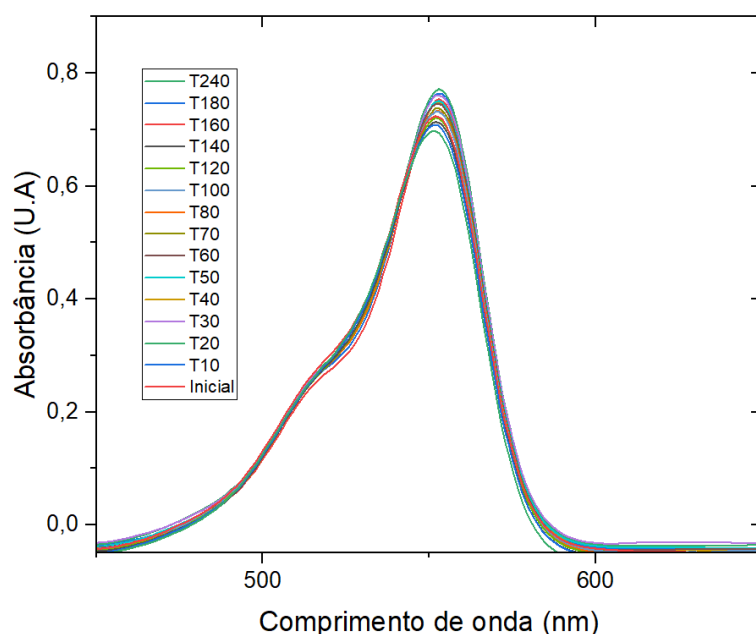


Figura 24. gráfico da absorvância do SPTA5 com 33mg de pó. Mesmo após 240 minutos a solução ainda apresente valores altos de absorvância da RhB, indicando uma enorme quantidade de poluente ainda na amostra.

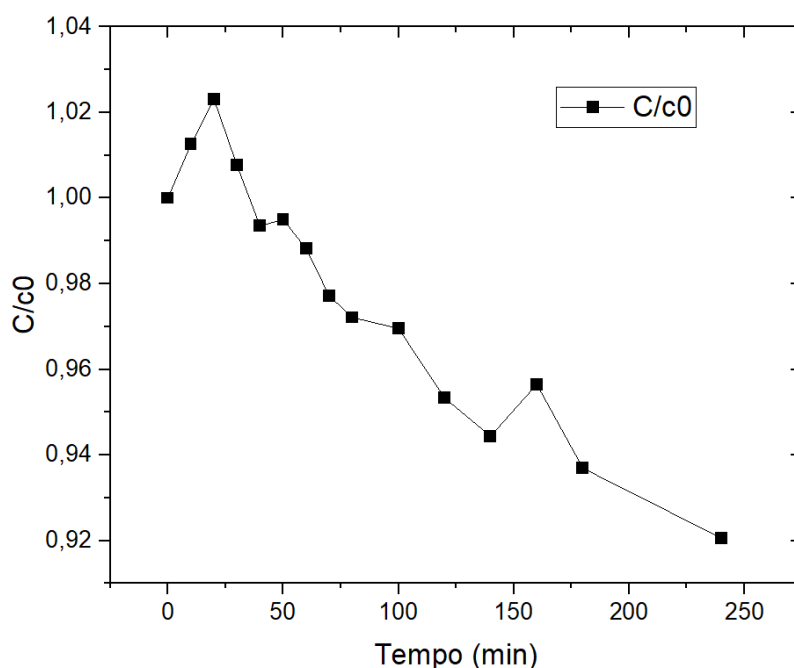


Figura 25. gráfico da concentração inicial pela final do STPA5, devido as baixas concentrações das nanopartículas na amostra os resultados refletem além de uma curva de degradação menos inclinada, ela ainda apresenta muitos ruídos, pela forma como a baixa concentração das nanopartículas tem menor chance de interagir com a RhB.

Observa-se que, após um determinado tempo de irradiação, a taxa aparente de degradação (κ) tende a diminuir, isso se dá por volta de 120 a 150 minutos de exposição da amostra.

A variação da constante aparente de velocidade (κ) observada ao longo do processo pode ser explicada pelos princípios de cinética heterogênea. Inicialmente, quando a concentração de Rodamina B é elevada, há abundância de moléculas do corante adsorvidas na superfície do fotocatalisador, o que favorece as reações de oxidação e resulta em uma taxa de degradação mais alta. Contudo, à medida que a reação avança, a quantidade de Rodamina B residual diminui, reduzindo a probabilidade de contato entre as moléculas do corante e os sítios ativos do SrTiO_3 . Esse efeito leva a uma menor geração de espécies reativas e, conseqüentemente, a uma diminuição da κ aparente nos estágios finais da reação. Fenômenos similares são frequentemente reportados na literatura para sistemas TiO_2 e perovskitas dopadas[37], [39], [58], confirmando que a limitação da disponibilidade de substrato é um fator determinante para o decaimento da taxa fotocatalítica.

3.1.1 Área

Tradicionalmente, a quantificação da degradação da RhB é realizada com base na variação da absorbância máxima ($\lambda_{\text{max}} \approx 554 \text{ nm}$), assumindo que essa banda representa integralmente o cromóforo ativo. No entanto, o espectro da RhB apresenta um ombro secundário em menores comprimentos de onda, associado às transições eletrônicas do sistema de anéis xantanos. Esse ombro, que reflete alterações conformacionais e etapas parciais de degradação (como desetilação e abertura de anel), é frequentemente negligenciado quando se considera apenas o valor de pico.

Assim, neste trabalho, além da análise tradicional baseada no máximo de absorbância, foi realizada uma avaliação complementar pela integração da área sob a curva de absorção, englobando toda a banda visível (450–600 nm). Essa abordagem permite capturar de forma mais completa as alterações espectrais associadas às múltiplas etapas de degradação da molécula. Como resultado, observou-se que, embora ambos os métodos apresentem tendências semelhantes, a análise integral fornece uma estimativa mais realista da degradação total, uma vez que considera a contribuição residual do sistema.

Essa metodologia também reforça a interpretação cinética: nos estágios finais da reação, a redução da taxa aparente (κ) está associada à menor disponibilidade de moléculas residuais de RhB e à diminuição da intensidade global da banda $\pi-\pi^*$, mais visível quando se analisa a integral espectral do que o pico isolado.

A relação entre a área sob o espectro de absorbância e a concentração do corante decorre diretamente da forma integral da Lei de Beer–Lambert.

Em cada comprimento de onda, a absorbância pode ser expressa por:

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot L \cdot C \quad (15)$$

onde: $A(\lambda)$ é a absorbância em um determinado comprimento de onda λ , $\epsilon(\lambda)$ é a absortividade molar dependente de λ , L é o caminho óptico (cm), C é a concentração da espécie absorvente (mol L^{-1}). Ao considerar todo o espectro de interesse (de λ_1 a λ_2), a área total sob a curva de absorbância é dada por:

$$A_{\text{area}} = \int_{(\lambda_1)(\lambda_2)} A(\lambda) d\lambda \quad (16)$$

Substituindo a Equação (1) em (2):

$$A_{\text{area}} = \int_{(\lambda_1)(\lambda_2)} \epsilon(\lambda) \cdot L \cdot C d\lambda \quad (17)$$

Como L e C são constantes para uma mesma amostra e intervalo de análise, esses termos podem ser retirados da integral:

$$A_{\text{area}} = L \cdot C \cdot \int_{(\lambda_1)(\lambda_2)} \epsilon(\lambda) d\lambda \quad (18)$$

O termo $\int \epsilon(\lambda) d\lambda$ é uma constante, e depende apenas da natureza eletrônica do cromóforo. E como não mudamos de uma amostra para a outra, dentro de um mesmo sistema:

$$A_{\text{area}} \propto C \quad (19)$$

Dessa forma, a razão entre as áreas inicial e no tempo t é diretamente proporcional à razão entre as concentrações:

$$A_{\text{area}}(t) / A_{\text{area}0} = C(t) / C_0 \quad (20)$$

Assim, a área espectral integrada pode ser usada no modelo cinético de pseudo-primeira ordem como foi feito anteriormente.

A determinação das constantes cinéticas aparentes (κ) foi realizada a partir da área integrada sob o espectro de absorbância na faixa de **450–600 nm**, abrangendo o pico principal e o ombro característicos da Rh B. Os ajustes lineares de $\ln(A_0/A_t)$ em função do tempo resultaram em valores de κ e coeficientes de determinação (R^2) próximos aos obtidos pelo

método tradicional, porém com variações sistemáticas que refletem a influência da forma espectral.

Para a amostra SLPT5, obteve-se $\kappa = 0,00357 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$), valor menor que o determinado pelo método de pico ($\kappa = 0,00512 \text{ min}^{-1}$). A amostra SPTA5 apresentou $\kappa = 0,00119 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,74$), valor bem inferior ao valor anterior ($\kappa = 0,00509 \text{ min}^{-1}$).

Já as amostras de melhor resultados exibiram comportamento diferente sendo elas mais próximas: SLPT10 apresentou $\kappa = 0,02879 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,87$), mais próximo ao obtido por pico ($\kappa = 0,02013 \text{ min}^{-1}$), enquanto SPTA10 apresentou $\kappa = 0,02348 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,92$), valor pelo método do pico ($\kappa = 0,02907 \text{ min}^{-1}$).

De modo geral, os valores de κ determinados pela área integrada mantêm a mesma ordem de grandeza e a hierarquia observada anteriormente, mas ajustam as diferenças relativas entre as amostras, fornecendo uma estimativa mais representativa da degradação total do cromóforo.

A análise cinética baseada na área total do espectro de absorbância (450–600 nm) mostrou resultados mais consistentes do que o método tradicional, que considera apenas o valor máximo da absorbância em um único ponto (~554 nm). Essa diferença se explica porque, durante a fotodegradação da RhB, o formato do espectro muda de forma gradual — o pico pode se deslocar ou perder intensidade, e pequenas variações deixam de ser percebidas quando se observa apenas um comprimento de onda.

Ao integrar toda a região do espectro onde ocorre a absorção da luz, o método considera a contribuição completa do corante, tornando o cálculo da constante cinética mais representativo da quantidade real de material que ainda permanece na solução. Assim, o uso da área total fornece uma visão mais global do processo de degradação, sem depender de pequenas variações no formato das curvas.

Os resultados mostraram que, para amostras menos eficientes, o valor da constante obtido pela área tende a ser bem menor que o calculado pelo pico, indicando que o método convencional pode superestimar a taxa de degradação. Já para os materiais de melhor desempenho, a diferença entre os dois métodos é pequena, sugerindo que a reação ocorre de forma mais uniforme em todo o espectro.

De modo geral, o método proposto traz uma forma alternativa e mais completa de avaliar o processo fotocatalítico, somando informações que antes poderiam ser perdidas. Embora este trabalho apresente apenas uma aplicação inicial, os resultados indicam que a análise pela área espectral pode ser um caminho promissor para estudos mais detalhados no

futuro, permitindo compreender com maior profundidade a relação entre a estrutura do material e sua eficiência fotocatalítica.

3.2 Ciclos

Para complementar a caracterização foram realizados ciclos repetidos de duas amostras, sendo elas SPTA10 e SLPT10 (com melhores resultados de performance fotocatalítica), onde para cada amostra foram repetidos o mesmo teste exposto a 240 minutos a luz UV. Com a única exceção de intervalos entre as medições maiores. O objetivo desses ciclos está em descobrir se as amostras perdem eficiência com o uso ou se mantem seguindo os mesmos resultados. As análises a seguir demonstram como que com o uso contínuo e a reutilização do material, ocorre uma perda gradual de eficiência, indicando uma progressiva desativação do fotocatalisador.



Figura 26. Análise da desativação do catalisador ao longo de três ciclos de reutilização. As barras comparam a absorbância da solução de RhB em tempos de reação fixos (0, 60 e 240 minutos) para cada um dos três ciclos. O aumento progressivo da absorbância para um mesmo tempo de reação em ciclos subsequentes demonstra a gradual perda de eficiência do fotocatalisador.

Para uma análise mais detalhada da desativação do catalisador ao longo dos ensaios de reutilização, foram construídos gráficos de barras comparando o desempenho das amostras SLPT10 e SPTA10 em tempos de reação específicos ($t=0$, $t=60$ e $t=240$ min) ao longo dos três ciclos (Figura 26). Esta abordagem permite uma visualização direta da perda de eficiência em diferentes estágios da reação.

A análise dos gráficos revela uma tendência clara: ao comparar as barras para um mesmo tempo de reação, em $T=240$ minutos, observa-se um aumento progressivo no valor da absorbância do Ciclo 1 para o Ciclo 2, e do Ciclo 2 para o Ciclo 3.

Este aumento na absorbância residual em tempos equivalentes é uma evidência inequívoca de que o fotocatalisador se torna ligeiramente menos eficiente a cada novo ciclo de utilização. Em outras palavras, a cada reutilização, o catalisador necessita de mais tempo para degradar a mesma quantidade de RhB. Essa perda gradual de atividade, visualizada nos gráficos de barras, é o que resulta na diminuição da constante de velocidade aparente (K_{app}) calculada para os ciclos subsequentes e corrobora a conclusão de que o catalisador sofre uma desativação progressiva.

A observada diminuição na atividade fotocatalítica das amostras SLPT10 e SPTA10 após três ciclos de reutilização é um fenômeno crítico que impacta a viabilidade prática do material. A análise sugere que essa perda gradual de eficiência não se deve a um único fator, mas sim a uma combinação de processos físicos e químicos. A desativação é atribuída a uma combinação provável de fatores. Tais como a incrustação e envenenamento da Superfície. Este é considerado o mecanismo químico mais provável. Durante a degradação da complexa molécula de RhB, são gerados diversos subprodutos e intermediários. Parte desses compostos pode se adsorver de forma forte ou irreversível nos sítios cataliticamente ativos da superfície do $SrTiO_3$, bloqueando-os e impedindo que novas moléculas de corante reajam. Ou a perda física de material, um fator prático e inevitável é a perda cumulativa de uma pequena quantidade do catalisador em pó a cada etapa de recuperação (centrifugação, lavagem, transferência). Ao iniciar um novo ciclo com menos massa de catalisador, a taxa de degradação total observada será naturalmente menor.

4 Conclusão

A dopagem do titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) com lantânio e alumínio emerge como uma estratégia eficaz para aprimorar seu desempenho fotocatalítico, particularmente na degradação de poluentes orgânicos como a RhB. A premissa inicial de que esses dopantes atuam primariamente pela inibição da recombinação dos pares elétron-buraco foto gerados é corroborada por evidências experimentais e teóricas.

A dopagem com Al, substituindo o Ti no sítio B da estrutura perovskita, demonstra ser particularmente eficiente na supressão de defeitos Ti^{+3} que são reconhecidos como importantes centros de recombinação não radiativa. Essa "limpeza" da estrutura eletrônica

resulta em um aumento significativo no tempo de vida dos portadores de carga e melhora a eficiência da separação, levando a um desempenho fotocatalítico intrinsecamente superior, especialmente sob irradiação UV, onde o SrTiO_3 absorve luz eficientemente. Notavelmente, esse aprimoramento é alcançado sem necessariamente estreitar a banda proibida do material para a região visível.

A dopagem com La, substituindo o Sr no sítio A, atua como um doador de elétrons. Seu efeito benéfico na fotocatalise parece estar mais relacionado ao controle da química geral de defeitos. Ao facilitar mecanismos de compensação de carga iônica (como a formação de vacâncias de estrôncio) ou ao reduzir a concentração de vacâncias de oxigênio) em sistemas co-dopados, a dopagem com La pode indiretamente minimizar a formação de Ti^{+3} e outros centros de recombinação.

A superioridade específica da amostra SPTA10 tratada a 700°C , mencionada na consulta inicial, pode ser atribuída a um efeito sinérgico. A dopagem com Al (assumindo 10% como uma concentração eficaz, embora a otimização seja desnecessária) suprime os centros de recombinação Ti^{+3} , enquanto o tratamento térmico a 700°C provavelmente otimiza a cristalinidade, a área superficial e a concentração de outros defeitos para maximizar a atividade fotocatalítica, essa combinação permite que os benefícios da dopagem com Al sejam plenamente realizados em uma matriz cristalina bem definida e com propriedades de superfície favoráveis, sendo de interesse uma pesquisa mais aprofundada para esclarecer tal fenômeno

A capacidade do pó de continuar atuando após múltiplos ciclos de fotodegradação, também foi observada e os resultados demonstram uma notável diminuição na atividade fotocatalítica das amostras SLPT10 e SPTA10 após três ciclos de reutilização na degradação da RhB. A redução significativa nos valores da constante de K_{app} — aproximadamente 81% para SLPT10 e 74% para SPTA10 — quantifica essa perda de eficiência.

A desativação observada é atribuída a uma combinação provável de fatores, principalmente a incrustação da superfície do catalisador por subprodutos da degradação e a perda física de material durante as etapas experimentais de manuseio. Compreender a contribuição relativa desses mecanismos é fundamental para otimizar a estabilidade e prolongar a vida útil desses fotocatalisadores, sendo um passo crucial para futuras investigações e para a viabilização de aplicações práticas.

Além dos resultados experimentais, o presente estudo também propôs uma abordagem analítica complementar, baseada na integração da área espectral (450–600 nm) para a determinação da constante cinética aparente. Essa metodologia mostrou-se eficaz para representar de forma mais completa a degradação da RhB, considerando toda a banda de

absorção e não apenas o valor de absorbância no pico máximo. Embora explorada de maneira inicial, essa abordagem fornece uma base sólida para análises mais refinadas em trabalhos futuros, permitindo avaliar de modo mais abrangente o desempenho de fotocatalisadores sob diferentes condições e modificações estruturais.

A versatilidade da estrutura perovskita do SrTiO_3 continua a oferecer um caminho promissor para o desenvolvimento de fotocatalisadores altamente eficientes e customizados para diversas aplicações em remediação ambiental e produção de energia solar.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Ham *et al.*, “Flux-mediated doping of SrTiO₃ photocatalysts for efficient overall water splitting”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, n° 8, p. 3027–3033, fev. 2016, doi: 10.1039/C5TA04843E.
- [2] J. Li *et al.*, “Non-Lignin Constructing the Gas–Solid Interface for Enhancing the Photothermal Catalytic Water Vapor Splitting”, *Advanced Materials*, vol. 35, n° 45, p. 2305535, nov. 2023, doi: 10.1002/ADMA.202305535.
- [3] X. Wang *et al.*, “Asymmetric CoN₃P1 Trifunctional Catalyst with Tailored Electronic Structures Enabling Boosted Activities and Corrosion Resistance in an Uninterrupted Seawater Splitting System”, *Advanced Materials*, vol. 34, n° 34, p. 2204021, ago. 2022, doi: 10.1002/ADMA.202204021.
- [4] S. Zong, L. Tian, X. Guan, C. Cheng, J. Shi, e L. Guo, “Photocatalytic overall water splitting without noble-metal: Decorating CoP on Al-doped SrTiO₃”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 606, p. 491–499, jan. 2022, doi: 10.1016/J.JCIS.2021.08.049.
- [5] S. Suzuki, A. Iwase, e A. Kudo, “Long wavelength visible light-responsive SrTiO₃ photocatalysts doped with valence-controlled Ru for sacrificial H₂ and O₂ evolution”, *Catal Sci Technol*, vol. 10, n° 15, p. 4912–4916, ago. 2020, doi: 10.1039/D0CY00600A.
- [6] C. Van Nguyen, T. N. Q. Trang, H. Q. Pham, V. T. H. Thu, e V. T. T. Ho, “One-step heating hydrothermal of iridium-doped cubic perovskite strontium titanate towards hydrogen evolution”, *Mater Lett*, vol. 282, p. 128686, jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATLET.2020.128686.
- [7] Y. Zhou *et al.*, “Dual-Metal Interbonding as the Chemical Facilitator for Single-Atom Dispersions”, *Advanced Materials*, vol. 32, n° 46, p. 2003484, nov. 2020, doi: 10.1002/ADMA.202003484.
- [8] Y.-X. Song, W.-Q. Ma, J.-J. Chen, J. Xu, Z.-Y. Mao, e D.-J. Wang, “Photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃ catalysts doped with variable rare earth ions”, *Rare Metals*, vol. 40, n° 5, p. 1077–1085, 2021, doi: 10.1007/s12598-020-01674-0.
- [9] M. Irshad *et al.*, “Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future”, *RSC Adv*, vol. 12, n° 12, p. 7009–7039, 2022, doi: 10.1039/D1RA08185C.
- [10] Y. Xu *et al.*, “Review of doping SrTiO₃ for photocatalytic applications”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 46, n° 1, p. 6, 2022, doi: 10.1007/s12034-022-02826-x.
- [11] M. A. Peña e J. L. G. Fierro, “Chemical structures and performance of perovskite oxides”, *Chem Rev*, vol. 101, n° 7, p. 1981–2017, jul. 2001, doi: 10.1021/CR980129F.

- [12] M. Irshad *et al.*, “Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future”, 2 de março de 2022, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1ra08185c.
- [13] B. A. Boukamp, “The amazing perovskite anode”, *Nature Materials* 2003 2:5, vol. 2, nº 5, p. 294–296, 2003, doi: 10.1038/nmat892.
- [14] M. Passi e B. Pal, “A review on CaTiO₃ photocatalyst: Activity enhancement methods and photocatalytic applications”, 1º de agosto de 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.powtec.2021.04.056.
- [15] M. Irshad *et al.*, “Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future”, 2 de março de 2022, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1ra08185c.
- [16] L. A. Deltreggia, M. I. B. Bernardi, e A. Mesquita, “Influence of La substitution on local structural and photoluminescence properties of SrTiO₃:Pr phosphor”, *Scr Mater*, vol. 157, p. 15–18, dez. 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.07.018.
- [17] S. Xu, C. Lao, B. Weintraub, e Z. L. Wang, “Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces”, *J Mater Res*, vol. 23, nº 8, p. 2072–2077, ago. 2008, doi: 10.1557/JMR.2008.0274.
- [18] L. F. Da Silva *et al.*, “Relationship between crystal shape, photoluminescence, and local structure in SrTiO₃ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method”, *J Nanomater*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/890397.
- [19] V. M. Longo *et al.*, “Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃ : An experimental and theoretical approach”, *Citation: J. Appl. Phys*, vol. 104, p. 23515, 2008, doi: 10.1063/1.2956741.
- [20] A. J. G. Zarbin, “Química de (nano)materiais”, *Quim Nova*, vol. 30, nº 6, p. 1469–1479, 2007, doi: 10.1590/S0100-40422007000600016.
- [21] L. F. Da Silva *et al.*, “Relationship between crystal shape, photoluminescence, and local structure in SrTiO₃ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method”, *J Nanomater*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/890397.
- [22] S. Muráth, A. Szerlauth, D. Sebők, e I. Szilágyi, “Layered double hydroxide nanoparticles to overcome the hydrophobicity of ellagic acid: An antioxidant hybrid material”, *Antioxidants*, vol. 9, nº 2, fev. 2020, doi: 10.3390/antiox9020153.
- [23] S. Y. Lee, D. Kang, S. Jeong, H. T. Do, e J. H. Kim, “Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye by TiO₂ and Gold Nanoparticles Supported on a Floating Porous Polydimethylsiloxane Sponge under Ultraviolet and Visible Light Irradiation”, *ACS Omega*, vol. 5, nº 8, p. 4233–

- 4241, mar. 2020, doi: 10.1021/ACSOMEGA.9B04127/ASSET/IMAGES/LARGE/AO9B04127_0005.JPEG.
- [24] H. Tan *et al.*, “Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, n° 21, p. 19184–19190, nov. 2014, doi: 10.1021/AM5051907/SUPPL_FILE/AM5051907_SI_001.PDF.
- [25] S. Masih *et al.*, “Investigation of polymer-based composites for optimized magnetoelectric performance in multifunctional applications”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 36, n° 4, fev. 2025, doi: 10.1007/s10854-025-14346-5.
- [26] T. Tunç Parlak, F. Apaydin, e K. Yildiz, “Formation of SrTiO₃ in mechanically activated SrCO₃–TiO₂ system”, *J Therm Anal Calorim*, vol. 127, n° 1, p. 63–69, jan. 2017, doi: 10.1007/S10973-016-5385-Y/METRICS.
- [27] Q. Wu *et al.*, “A lead-free KNN-based, co-fired multilayered piezoceramic energy harvester with a high output current and power”, *Journal of Materiomics*, vol. 11, n° 2, p. 100876, mar. 2025, doi: 10.1016/J.JMAT.2024.04.003.
- [28] T. Nayak, D. Nayak, S. Mohanty, e A. K. Palai, “Strontium titanate and its flexible polymer composite film: Enhanced biological, mechanical, and photocatalytic performance”, *Ceram Int*, nov. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.09.085.
- [29] L. F. Da Silva, M. I. B. Bernardi, L. J. Q. Maia, G. J. M. Frigo, e V. R. Mastelaro, “Synthesis and thermal decomposition of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.1) powders obtained by the polymeric precursor method”, *J Therm Anal Calorim*, vol. 97, n° 1, p. 173–177, jul. 2009, doi: 10.1007/S10973-009-0241-Y/METRICS.
- [30] K. R. Thampi, M. S. Rao, W. Schwarz, M. Grätzel, e J. Kiwi, “Preparation of SrTiO₃ by sol–gel techniques for the photoinduced production of H₂ and surface peroxides from water”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 84, n° 5, p. 1703–1712, jan. 1988, doi: 10.1039/F19888401703.
- [31] Y. M. Rangel-Hernandez, J. C. Rendón-Angeles, Z. Matamoros-Veloza, M. I. Pech-Canul, S. Diaz-de la Torre, e K. Yanagisawa, “One-step synthesis of fine SrTiO₃ particles using SrSO₄ ore under alkaline hydrothermal conditions”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, n° 1–2, p. 483–492, dez. 2009, doi: 10.1016/J.CEJ.2009.07.024.
- [32] Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, e Y. Dai, “Facile synthesis of SrTiO₃ hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 358, n° 1, p. 68–72, jun. 2011, doi: 10.1016/J.JCIS.2011.02.032.

- [33] M. L. Moreira *et al.*, “Quantum Mechanics Insight into the Microwave Nucleation of SrTiO₃ Nanospheres”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 46, p. 24792, nov. 2012, doi: 10.1021/JP306638R.
- [34] Y. Xu *et al.*, “Review of doping SrTiO₃ for photocatalytic applications”, doi: 10.1007/s12034-022-02826-xS.
- [35] T. L. Yusuf, B. O. Orimolade, D. Masekela, B. Mamba, e N. Mabuba, “The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review”, *RSC Adv*, vol. 12, n° 40, p. 26176–26191, set. 2022, doi: 10.1039/D2RA04236C.
- [36] S. Komarneni, R. K. Rajha, e H. Katsuki, “Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide”, *Mater Chem Phys*, vol. 61, n° 1, p. 50–54, set. 1999, doi: 10.1016/S0254-0584(99)00113-3.
- [37] P. Zawadzki e M. Deska, “Degradation efficiency and kinetics analysis of an advanced oxidation process utilizing ozone, hydrogen peroxide and persulfate to degrade the dye rhodamine b”, *Catalysts*, vol. 11, n° 8, ago. 2021, doi: 10.3390/CATAL11080974.
- [38] D. Ma, J. Tang, G. He, e S. Pan, “Investigation of the Photocatalytic Performance, Mechanism, and Degradation Pathways of Rhodamine B with Bi₂O₃ Microrods under Visible-Light Irradiation”, *Materials*, vol. 17, n° 4, p. 957, fev. 2024, doi: 10.3390/MA17040957/S1.
- [39] M. Ahmad *et al.*, “Enhanced photocatalytic degradation of RhB dye from aqueous solution by biogenic catalyst Ag@ZnO”, *J Alloys Compd*, vol. 895, p. 162636, fev. 2022, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2021.162636.
- [40] N. Premalatha e L. R. Miranda, “A magnetic separable 3D hierarchical BiOI/rGO/Fe₃O₄ catalyst for degradation of Rhodamine B under visible light: Kinetic studies and mechanism of degradation”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 276, p. 115576, fev. 2022, doi: 10.1016/J.MSEB.2021.115576.
- [41] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, e J. Popp, “The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure”, *ChemPhysChem*, vol. 21, n° 18, p. 2029–2046, set. 2020, doi: 10.1002/CPHC.202000464.
- [42] I. DE Geociências E Ciências Exatas e O. Fábio Simões de Vicente, “UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA Rio Claro SP 2021 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DA CURCUMINA SINTÉTICA E NATURAL EXTRAÍDA DO AÇAFRÃO VENDIDO NO MERCADO LOCAL Mateus Spadotto”.
- [43] L. A. Deltreggia, M. I. B. Bernardi, e A. Mesquita, “Influence of La substitution on local structural and photoluminescence properties of SrTiO₃:Pr phosphor”, *Scr Mater*, vol. 157, p. 15–18, dez. 2018, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2018.07.018.

- [44] M. Antonio Andriotti Júnior, M. Inês Basso Bernardi, e A. Mesquita, “Effect of synthesis route on the photoluminescence properties of SrTiO₃:Pr,Al phosphor: Nanoparticles and microcubes”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 294, ago. 2023, doi: 10.1016/j.mseb.2023.116558.
- [45] M. Antonio e A. Junior, “PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA”.
- [46] M. A. A. Júnior, M. I. B. Bernardi, e A. Mesquita, “SrTiO₃:Pr,Al phosphor mesocrystals: The role of Al-doping in short-range and electronic structure and its influence on photoluminescence properties”, *J Alloys Compd*, vol. 955, p. 170147, set. 2023, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.170147.
- [47] M. Ahmad *et al.*, “Phytogenic fabrication of ZnO and gold decorated ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B”, *J Environ Chem Eng*, vol. 9, nº 1, fev. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104725.
- [48] M. A. A. Júnior, M. I. B. Bernardi, e A. Mesquita, “SrTiO₃:Pr,Al phosphor mesocrystals: The role of Al-doping in short-range and electronic structure and its influence on photoluminescence properties”, *J Alloys Compd*, vol. 955, set. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170147.
- [49] M. Antonio e A. Junior, “Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição SrTiO₃:Pr, Al em diferentes morfologias”, out. 2020, doi: 10.17616/R31NJN39.
- [50] M. L. Moreira *et al.*, “Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles”, *Chemistry of Materials*, vol. 20, nº 16, p. 5381–5387, 2008, Acessado: 12 de março de 2025. [Online]. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/001706024>
- [51] S. Komarneni, “Nanophase materials by hydrothermal, microwave- hydrothermal and microwave-solvothermal methods”, *Curr Sci*, 2003.
- [52] Y. B. Go, X. Wang, E. V Anokhina, e A. J. Jacobson, “Influence of the Reaction Temperature and pH on the Coordination Modes of the 1,4-Benzenedicarboxylate (BDC) Ligand: A Case Study of the Ni II (BDC)/2,2'-Bipyridine System Three new Ni(BDC)/2,2'-bipy compounds, Ni₂(BDC)(H₂BDC)·2(2,2'-bipy)·2(2), Ni₃(BDC)₃(2,2'-bipy)₂(3), and Ni(BDC)-(2,2'-bipy)₂·2H₂O (5), in addition to the previously reported Ni(BDC)(2,2'-bipy)·0.75H₂O (1) and Ni(BDC)(2,2'-bipy)(H₂O)”, 2005, doi: 10.1021/ic050644d.
- [53] S. Sakka, “Preface to the first edition”, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*, p. ix, jul. 2018, doi: 10.1007/978-3-319-32101-1/COVER.

- [54] V. Petrykin e M. Kakihana, “Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors BT - Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications”, L. Klein, M. Aparicio, e A. Jitianu, Orgs., Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 81–112. doi: 10.1007/978-3-319-32101-1_4.
- [55] T. G. Mayerhöfer, A. V. Pipa, e J. Popp, “Beer’s Law-Why Integrated Absorbance Depends Linearly on Concentration”, *Chemphyschem*, vol. 20, n° 21, p. 2748, nov. 2019, doi: 10.1002/CPHC.201900787.
- [56] L. A. Deltreggia, M. I. B. Bernardi, e A. Mesquita, “Influence of La substitution on local structural and photoluminescence properties of SrTiO₃:Pr phosphor”, *Scr Mater*, vol. 157, p. 15–18, dez. 2018, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2018.07.018.
- [57] U. Ray *et al.*, “Silica-Amorphous Carbon Nanotube Hybrid Induced Removal of Rhodamine B from Water”, 2023, doi: 10.2139/SSRN.4466988.
- [58] S. Aydogan, N. Canpolat, A. Kocyigit, e M. Yilmaz, “Synergistic enhancement of simazine degradation using ZnO nanosheets and ZnO/GO nanocomposites: A sol-gel synthesis approach”, *Ceram Int*, vol. 50, n° 14, p. 25080–25094, jul. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.04.236.