



Perovskitas à base de Sr/Cu e Ti/Sn: influência da composição nas propriedades estruturais, ópticas e na produção fotocatalítica de hidrogênio

Mariana M. Duarte¹; Lucas J. C. Nascimento¹; Emily K. da S. Costa¹; Júlia F. Alves¹; Mayara M. R. de Oliveira²; Erandir B. da Silva¹; Davino M. A. Neto²; Bruno C. B. Salgado¹

¹Instituto Federal do Ceará – IFCE

²Universidade Federal do Ceará – UFC

marianaduarte.qui@gmail.com

Palavras-Chave: Perovskitas, fotocatalise, hidrogênio.

1. Introdução

As perovskitas óxidas, geralmente representadas pela fórmula ABO_3 , constituem uma classe de materiais com elevada flexibilidade composicional, permitindo diferentes combinações de cátions nos sítios A e B da estrutura. Essa característica possibilita modular suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas, favorecendo aplicações em catálise, fotocatalise e conversão de energia (Irshad et al., 2022).

Entre as aplicações fotocatalíticas, destaca-se a produção de hidrogênio (H_2), considerado um importante vetor energético devido à sua elevada densidade energética e baixa emissão de CO_2 . A produção fotocatalítica de H_2 baseia-se na conversão de energia luminosa em energia química por meio da fotoexcitação de semicondutores e da geração de pares elétron-lacuna, permitindo a realização de reações redox em sua superfície, como a oxidação de substratos orgânicos e a redução de íon H^+ a H_2 (Hisatomi; Domen, 2019). Nesse contexto, o $SrTiO_3$ é amplamente reportado como um fotocatalisador para essa finalidade, embora seu *band gap* de aproximadamente 3,2 eV restrinja sua atividade predominantemente à região UV (Nguyen et al., 2020).

Dessa forma, a variação na composição das perovskitas representa uma estratégia para modificar a formação das fases e as propriedades ópticas desses materiais. Paralelamente, a rota de síntese exerce influência sobre as características estruturais dos óxidos obtidos. Métodos como síntese hidrotérmica e coprecipitação são alternativas às rotas convencionais em estado sólido, permitindo a obtenção de materiais em condições térmicas mais brandas (Walton, 2020). Sendo assim, o objetivo deste trabalho é sintetizar perovskitas de estanatos (SnO_3^{2-}) e titanatos (TiO_3^{2-}) de Cu e Sr, caracterizar suas propriedades estruturais, vibracionais e ópticas por DRX, FTIR e DRS e avaliar seu desempenho na produção fotocatalítica de H_2 .

2. Material e Métodos

2.1 Síntese dos materiais



Foram sintetizados quatro materiais, denominados STO, SSO, CTO e CSO, correspondentes às composições nominais SrTiO_3 , SrSnO_3 , CuTiO_3 e CuSnO_3 , respectivamente (Figura 1). Os materiais contendo estanho (SSO e CSO) foram preparados por coprecipitação. Inicialmente, soluções contendo 1 mmol de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foram preparadas em 20 mL de água destilada. Separadamente, 1 mmol de SnCl_2 foi dissolvido em 20 mL de HCl 0,01 mol L^{-1} . As soluções foram misturadas gradualmente sob agitação, seguidas da adição de 10 mL de NaOH 5 mol L^{-1} . Após 30 min de agitação, o precipitado foi lavado, seco a 80 °C por 12 h e calcinado a 600 °C por 4 h.

Os materiais contendo titânio (STO e CTO) foram sintetizados pelo método hidrotérmico. Soluções contendo 1 mmol de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de água destilada foram adicionadas gradualmente a uma solução contendo 1 mmol de isopropóxido de titânio em 20 mL de etilenoglicol. Em seguida, foram adicionados 10 mL de NaOH 2,5 mol L^{-1} , mantendo-se a agitação por 30 min. A suspensão foi transferida para reator revestido com PTFE e submetida a tratamento hidrotérmico a 200 °C por 24 h. Após resfriamento, o sólido foi lavado, seco a 80 °C por 12 h e calcinado a 600 °C por 4 h.

Figura 1 – Materiais sintetizados identificados da esquerda para a direita como STO, CTO, SSO e CSO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

2.2 Caracterização dos materiais

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada em difratômetro PANalytical X'Pert Pro MPD, na faixa angular (2θ) de 10° a 90°, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$, tensão de 40 kV e corrente de 45 mA. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em espectrômetro Shimadzu IRSpirit-X, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros de reflectância difusa UV-Vis (DRS) foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, equipado com esfera integradora ISR-2600 Plus, realizando-se varredura espectral de 230 a 800 nm. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado a partir dos dados de DRX pela equação de Scherrer (1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Onde D corresponde ao tamanho do cristalito, K ao fator de forma, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, β à largura à meia altura (FWHM), em radianos, e θ ao ângulo de Bragg. Os dados de reflectância foram convertidos pela função de Kubelka–Munk (2), A



energia de *band gap* foi estimada pelo método de Tauc (3). Em que R é a reflectância, $F(R)$ é a função de Kubelka–Munk, $h\nu$ é a energia do fóton, A é uma constante, E_g corresponde à energia de *band gap*, e n é o expoente de transição eletrônica, assumindo valores de 2 e 0,5 para transições diretas e indiretas, respectivamente. Foram consideradas transições indiretas para STO e SSO e diretas para CTO e CSO.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2)$$

$$[F(R)h\nu]^n = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

2.3 Ensaios fotocatalíticos de produção de H_2

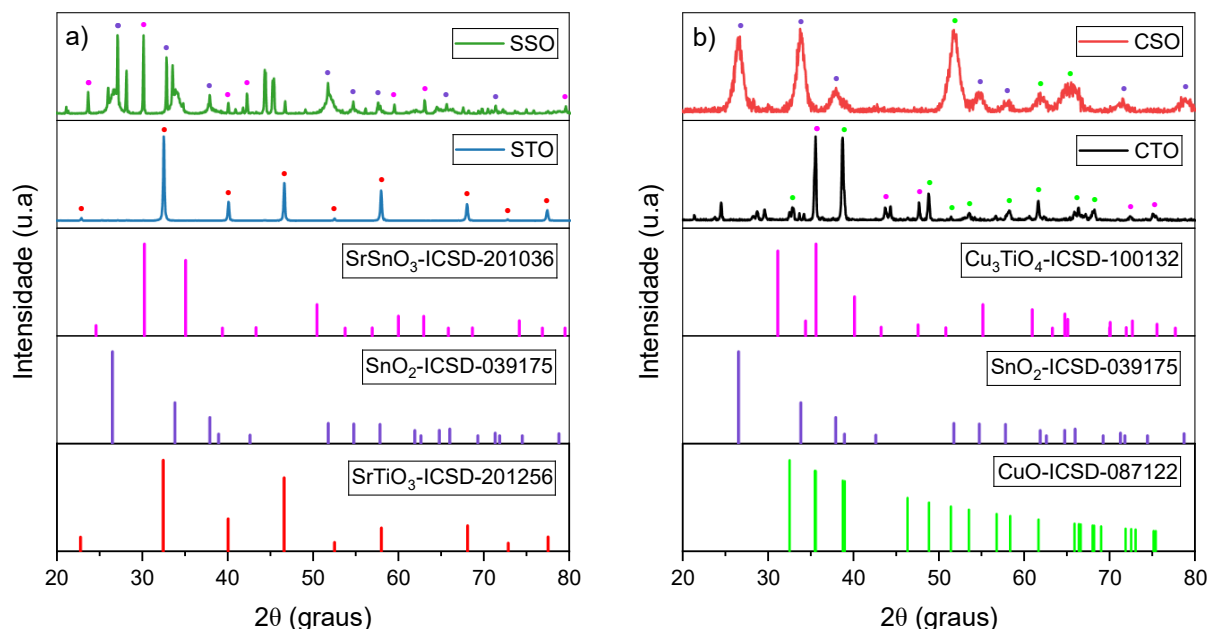
Os testes fotocatalíticos foram realizados em um sistema de múltiplas reações simultâneas, utilizando frascos de vidro borossilicato equipados com tampa contendo septo de silicone para coleta da fase gasosa. Foram transferidos 25 mL de solução de glicerol 10% (v/v) para os frascos de reação juntamente com 25 mg do catalisador. O sistema foi previamente saturado com N_2 para eliminar O_2 , seguida de irradiação com lâmpada de Xe (300 W) por 3 h. Alíquotas da fração gasosa foram analisadas para quantificação de H_2 por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (GC-TCD).

3. Resultados e Discussão

3.1 Propriedades estruturais por DRX

A amostra STO apresentou reflexões estreitas e de elevada intensidade em $2\theta = 22,9^\circ$, $32,5^\circ$, $40,1^\circ$, $46,6^\circ$, $52,5^\circ$, $57,9^\circ$, $68,0^\circ$ e $77,3^\circ$, compatíveis com o padrão cristalográfico da fase cúbica do $SrTiO_3$ (Figura 2), assumindo-se, respectivamente, os seguintes planos conforme Luu-Dang et al. (2025): (100), (110), (111), (200), (210), (211) e (220). A semelhança entre as reflexões experimentais e o padrão de referência, associada à ausência de picos atribuídos a fases secundárias, indica que o tratamento hidrotérmico a $200^\circ C$ seguido de calcinação a $600^\circ C$ foi suficiente para promover a cristalização do $SrTiO_3$, destacando a eficiência desta rota quando comparada a métodos convencionais de reação em estado sólido com temperaturas mais elevadas e tratamentos térmicos prolongados (Rocha-Rangel et al., 2020).

Figura 2 – Difratomogramas de raios X das amostras e respectivos padrões cristalográficos utilizados na identificação das fases.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Um comportamento distinto foi observado para a amostra SSO com um maior número de reflexões, e picos de maior intensidade em $2\theta = 27,1^\circ, 28,2^\circ, 30,1^\circ, 32,9^\circ, 33,6^\circ, 44,4^\circ, 45,4^\circ$ e $51,8^\circ$. A comparação com os padrões cristalográficos indicou reflexões compatíveis com SrSnO_3 e SnO_2 , evidenciando caráter multifásico. A presença de reflexões atribuídas ao SnO_2 sugerem que a conversão do precursor de Sn^{2+} na fase SrSnO_3 não ocorreu por completo. Considerando que o SnCl_2 foi empregado como fonte de estanho, a formação de uma fase contendo Sn^{4+} requer a oxidação do cátion Sn^{2+} durante o processamento térmico. Dessa forma, a formação de SnO_2 pode competir com a incorporação do estanho na estrutura do SrSnO_3 (Wang et al., 2007).

Para a amostra CTO, as reflexões experimentais apresentaram correspondência parcial com o padrão cristalográfico de Cu_3TiO_4 , fase também reportada por Arunachalapandi; Roopan, (2021) para materiais sintetizados com precursores de Cu e Ti. Entretanto, os picos de maior intensidade observados na região de $35\text{--}39^\circ$, também apresentam correspondência com CuO , indicando a coexistência de fases no material. Sendo assim, a rota hidrotérmica utilizada pode promover a formação de sistemas cristalinos Cu–Ti–O acompanhados de óxidos secundários (CuO e TiO_2), comportamento não identificado para o sistema Sr–Ti–O.

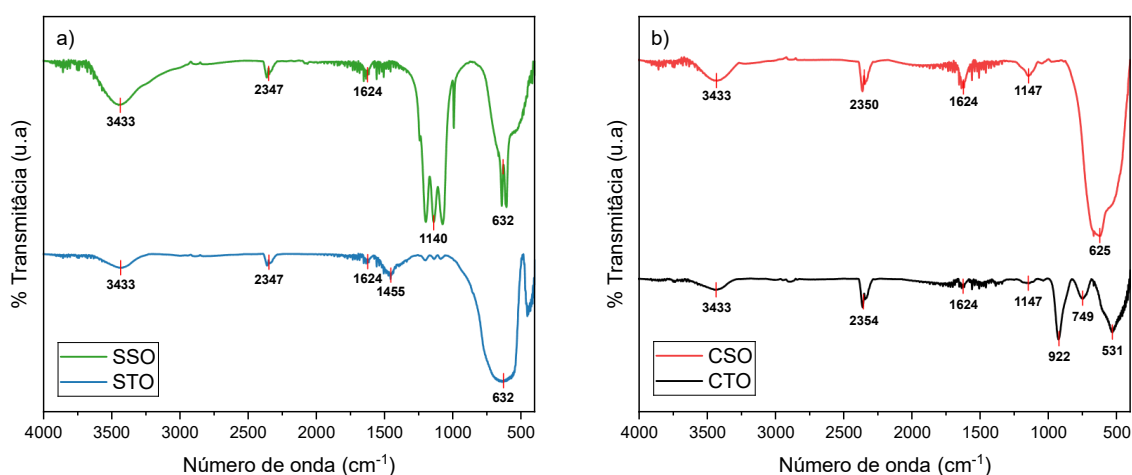
A amostra CSO apresentou reflexões alargadas em $2\theta = 26,64^\circ, 33,93^\circ, 38,02^\circ, 51,89^\circ, 54,81^\circ, 61,99^\circ$ e $65,48^\circ$, com correspondência principalmente ao padrão tetragonal do SnO_2 . Perfil semelhante foi reportado por Abolhasani; Boroujerdnia; Cheraghizade, (2025) para CuSnO_3 , cujas reflexões foram associadas à coexistência de CuO monoclínico e SnO_2 tetragonal. O alargamento dos picos sugere menores domínios cristalinos e maior desordem estrutural, característicos da fase SnO_2 . Além disso, segundo Hu et al. (2013) é possível haver um sistema Cu–Sn–O onde o cobre é incorporado limitadamente na rede do óxido de estanho

(II), provocando pequenas modificações nos parâmetros de rede, sem necessariamente gerar uma nova fase ternária bem definida.

3.2 Caracterização vibracional por FTIR

A caracterização por FTIR foi empregada para elucidar as ligações químicas e grupos funcionais presentes nos materiais. Conforme a Figura 3, os espectros apresentaram absorções predominantes na região de baixo número de onda associadas às vibrações metal–oxigênio, na banda de menor intensidade próxima de 3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento O–H de hidroxilas superficiais ou água adsorvida, e nas bandas localizadas nas regiões de $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ e $2400\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ associados à presença de grupos carbonato (CO_3^{2-}). A amostra STO apresentou uma banda intensa observada entre 500 e 800 cm^{-1} que é consistente com as vibrações da rede Sr–Ti–O e Ti–O. Luu-Dang et al. (2025) reportaram bandas em 580 e 736 cm^{-1} para SrTiO_3 , atribuídas às mesmas vibrações.

Figura 3 – Espectros de FTIR.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A amostra SSO apresentou maior número de absorções entre 500 e 1500 cm^{-1} , com bandas na região característica das vibrações Sn–O e O–Sn–O. De forma similar, Shaili et al. (2021) reportaram para SrSnO_3 bandas em 524 , 612 e 840 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, ao estiramento Sn–O, às vibrações do grupo estanato (SnO_3^{2-}) e ao estiramento assimétrico O–Sn–O. Dessa forma, o FTIR sustenta a formação de espécies Sn–O, mas não permite distinguir individualmente as contribuições do SrSnO_3 e do SnO_2 .

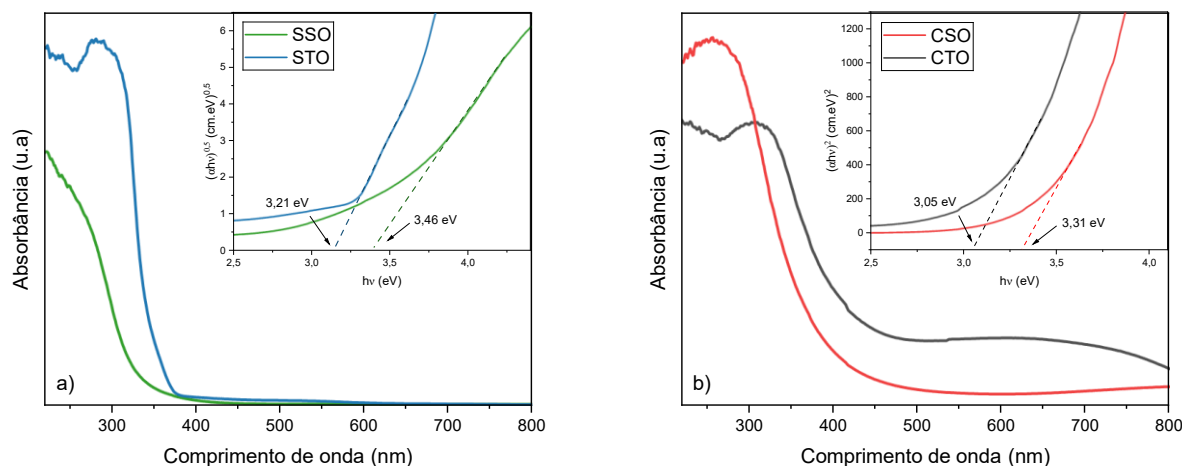
Para o CTO, as principais absorções abaixo de 1000 cm^{-1} encontram-se nas bandas entre 400 e 700 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento Ti–O–Ti e Cu–O (Arunachalapandi et al., 2022). A ocorrência de absorções nessa mesma região para o CTO é, portanto, consistente com a presença de fases secundárias. Para o CSO, destaca-se a intensa absorção entre 500 e 700 cm^{-1} . Abolhasani; Boroujerdnia; Cheraghizade, (2025) reportaram para nanopartículas de CuSnO_3

uma banda em 674 cm^{-1} , atribuída à vibração O–Sn–O, evidenciando a intensa contribuição SnO_2 identificada na difração de raios X, além de uma possível contribuição de modos Cu–O.

3.3 Propriedades ópticas por DRS

Os espectros de refletância difusa e os respectivos gráficos de Tauc apresentados na Figura 4 adotaram transições indiretas para STO e SSO e diretas para CTO e CSO. Para o STO, o E_g de 3,21 eV se assemelha ao reportado por Luu-Dang et al. (2025) para SrTiO_3 (3,2 eV), caracterizado como semicondutor de *band gap* indireto. A proximidade entre os valores, associada à identificação da fase SrTiO_3 por DRX, reforça a obtenção do material com comportamento óptico característico dessa estrutura.

Figura 4 – Espectros de DRS e gráficos de Tauc para determinação da energia de *band gap* (E_g).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O SSO apresentou o maior *band gap* entre as amostras, 3,46 eV, acompanhado pelo deslocamento da borda de absorção para maiores energias. Shaili et al. (2021) reportaram valores superiores para SrSnO_3 , evidenciando que sua resposta óptica pode variar em função das características estruturais e composicionais.

Para o CTO, foi determinado *band gap* direto de 3,05 eV, superior ao valor de 2,15 eV reportado por Arunachalapandi et al. (2022) para Cu_3TiO_4 , mas praticamente coincidente com os 3,04 eV obtidos por Li et al. (2024) para CuTiO_3 sintetizado em condições semelhantes. Apesar desse valor, o material apresentou coloração escura e absorção estendida na região do visível, com banda próxima a 600 nm, indicando que sua resposta óptica não é descrita exclusivamente pelo E_g . Esse comportamento pode estar relacionado à coexistência de fases Cu–Ti–O e CuO identificada por DRX, e representa uma característica favorável a um maior aproveitamento da radiação solar em aplicações fotocatalíticas. O CSO apresentou E_g de 3,31 eV, superior aos 2,84 eV obtidos por Abolhasani; Boroujerdnia; Cheraghizade, (2025) para CuSnO_3 . Por outro lado, o valor aproxima-se do E_g característico do SnO_2 (~3,6 eV) reportado por Das; Jayaraman, (2014). Essa aproximação é coerente com a elevada correspondência das

reflexões de DRX com SnO₂ tetragonal e com as vibrações Sn–O identificadas por FTIR, indicando contribuição significativa dessa fase para a resposta óptica do CSO.

3.4 Atividade fotocatalítica

A Tabela 1 reúne as principais características estruturais, vibracionais e ópticas dos materiais, juntamente com a taxa de produção fotocatalítica de H₂, permitindo avaliar possíveis relações entre a composição de fases e o desempenho fotocatalítico.

Tabela 1 – Propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e taxas de produção fotocatalítica de H₂.

Material	Sistemas cristalinos	Tamanho médio de cristalito (nm)	Principais ligações/grupos identificados	Eg (eV)	Produção de H ₂ (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)
STO	Cúbico	42,07 ± 4,83	Sr–Ti–O; Ti–O; O–H; CO ₃ ²⁻	3,21	4,42 ± 0,28
SSO	Ortorrômico (SrSnO ₃) + tetragonal (SnO ₂)	52,88 ± 0,40	Sn–O; O–Sn–O; O–H	3,46	2,36 ± 0,10
CTO	Tetragonal (Cu ₃ TiO ₄) + monoclinico (CuO)	31,19 ± 0,74	Ti–O; Cu–O	3,05	5,53 ± 0,54
CSO	Tetragonal (SnO ₂) + monoclinico (CuO)	7,74 ± 0,32	Sn–O/O–Sn–O; Cu–O; O–H	3,31	3,23 ± 0,13

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A produção de H₂ seguiu a ordem CTO > STO > CSO > SSO, indicando influência conjunta das propriedades estruturais e ópticas sobre a atividade fotocatalítica. Entre STO, SSO e CTO, observa-se uma tendência de aumento da atividade com a redução do tamanho médio de cristalito, destacando-se o CTO, que apresentou o segundo menor valor (31,19 ± 0,74 nm), o menor *band gap* (3,05 eV) e a maior taxa de produção de H₂ (5,53 ± 0,54 μmol g⁻¹ h⁻¹). O CSO, entretanto, não acompanhou essa tendência, apesar de apresentar os menores cristalitos (7,74 ± 0,32 nm), sua atividade foi intermediária. Esse comportamento pode estar associado ao acentuado alargamento das reflexões de DRX, indicativo de maior desordem estrutural e microdeformações, além da predominância de SnO₂ identificada nas caracterizações. Assim, embora a redução do tamanho de cristalito possa favorecer a atividade, os resultados do CSO evidenciam que esse parâmetro deve ser considerado em conjunto com a organização estrutural, a composição de fases e o *band gap* dos materiais.

Conclusão



As rotas de síntese empregadas permitiram obter óxidos com diferentes características estruturais e ópticas em função da composição química. O STO apresentou formação bem definida da fase perovskita SrTiO_3 , enquanto SSO, CTO e CSO apresentaram composições multifásicas, evidenciando a influência da combinação dos metais na estabilização das estruturas cristalinas. Os materiais apresentaram energias de *band gap* entre 3,05 e 3,46 eV e taxa de produção de H_2 , seguindo a ordem $\text{CTO} > \text{STO} > \text{CSO} > \text{SSO}$. O CTO destacou-se com a maior taxa de produção, $5,53 \pm 0,54 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, associada ao menor *band gap* e ao menor tamanho de cristalito entre STO, SSO e CTO. Entretanto, o comportamento do CSO demonstrou que o desempenho fotocatalítico não depende isoladamente desses parâmetros. Sendo assim, os resultados evidenciam que a composição e a formação das fases exercem papel determinante nas propriedades e na atividade fotocatalítica dos materiais, destacando o sistema Cu–Ti–O como o mais promissor entre as composições avaliadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), à Fundação de Apoio ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (FAIFCE) e ao Fundo de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (convênio BNB/FUNDECI 2025.0006) pelo apoio à pesquisa e ao desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- ABOLHASANI, Mostafa; BOROUJERDIA, Mehdi; CHERAGHIZADE, Mohsen. Sonochemical synthesis of CuSnO_3 NPs as a photocatalyst for efficient degradation of MB and environmental remediation. **Physica B: Condensed Matter**, v. 717, p. 417837, 15 nov. 2025.
- ARUNACHALAPANDI, Murugan *et al.* Direct Z-Scheme g-C $_3$ N $_5$ /Cu $_3$ TiO $_4$ Heterojunction Enhanced Photocatalytic Performance of Chromene-3-Carbonitriles Synthesis under Visible Light Irradiation. **Catalysts**, v. 12, n. 12, p. 1593, 1 dez. 2022.
- ARUNACHALAPANDI, Murugan; ROOPAN, Selvaraj Mohana. Ultrasound/visible light-mediated synthesis of N-heterocycles using g-C $_3$ N $_4$ /Cu $_3$ TiO $_4$ as sonophotocatalyst. **Research on Chemical Intermediates**, v. 47, n. 8, p. 3363–3378, 1 ago. 2021.
- DAS, Soumen; JAYARAMAN, V. SnO $_2$: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, 1 out. 2014.
- HISATOMI, Takashi; DOMEN, Kazunari. Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts. **Nature Catalysis** 2019 2:5, v. 2, n. 5, p. 387–399, 11 mar. 2019.
- HU, Guangliang *et al.* Effect of CuO addition on the microstructure and electrical properties of SnO $_2$ -based varistor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 8, p. 2944–2949, 27 ago. 2013.
- IRSHAD, Muneeb *et al.* Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future. **RSC Advances**, v. 12, n. 12, p. 7009–7039, 2 mar. 2022.



LI, Fang *et al.* Fabrication of directly 2D Z-scheme $\text{CuTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with high photocatalytic activities for CO_2 reduction and hydrogen production. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 329, p. 124399, 1 jan. 2024.

LUU-DANG, Dinh Tu *et al.* Boosted photocatalytic hydrogen production from overall water splitting over the tuning anisotropic facets of $\text{Rh@Cr}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 186, p. 151869, 7 nov. 2025.

NGUYEN, Van Huy *et al.* Perovskite oxide-based photocatalysts for solar-driven hydrogen production: Progress and perspectives. **Solar Energy**, v. 211, p. 584–599, 15 nov. 2020.

ROCHA-RANGEL, Enrique *et al.* BY NC SYNTHESIS OF SrTiO_3 BY THE CALCINATION OF SrCO_3 AND TiO_2 MIXTURES INTENSIVELY GROUND BY MEANS OF HIGH ENERGY MILLING. **Arch. Metall. Mater**, v. 65, p. 621–626, 2020.

SHAILI, Hamza *et al.* Unraveling the microstructural and optoelectronic properties of solution-processed Pr-doped SrSnO_3 perovskite oxide thin films. **RSC Advances**, v. 11, n. 59, p. 37019–37028, 22 nov. 2021.

WALTON, Richard I. Perovskite Oxides Prepared by Hydrothermal and Solvothermal Synthesis: A Review of Crystallisation, Chemistry, and Compositions. **Chemistry – A European Journal**, v. 26, n. 42, p. 9041–9069, 27 jul. 2020.

WANG, Shumei *et al.* Systematic investigations into SrSnO_3 nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 432, n. 1–2, p. 265–268, 25 abr. 2007.