



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de São José do Rio Preto

Fabiano Rafael Praxedes

Niobatos de Sódio e Potássio obtidos pelo Método de Spray  
Pirólise: Caracterização e atividade fotocatalítica para a  
descoloração de soluções aquosas de corantes

São José do Rio Preto

2019

Fabiano Rafael Praxedes

Niobatos de Sódio e Potássio obtidos pelo Método de Spray  
Pirólise: Caracterização e atividade fotocatalítica para a  
descoloração de soluções aquosas de corantes

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto  
2019

P919n Praxedes, Fabiano Rafael  
Niobatos de sódio e potássio obtidos pelo método de spray pirólise: caracterização e atividade fotocatalítica para a descoloração de soluções aquosas de corantes. / Fabiano Rafael Praxedes. -- São José do Rio Preto, 2019  
152 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Silvania Lanfredi

1. Niobatos alcalinos. 2. Spray pirólise. 3. Fotocatálise. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Fabiano Rafael Praxedes

Niobatos de Sódio e Potássio obtidos pelo Método de Spray  
Pirólise: Caracterização e atividade fotocatalítica para a  
descoloração de soluções aquosas de corantes

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sylvania Lanfredi

Comissão Examinadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sylvania Lanfredi  
UNESP – Campus de Presidente Prudente  
Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pires  
UNESP – Campus de Presidente Prudente

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Longo  
UNICAMP – Campinas

Presidente Prudente  
13 de março de 2019

Aos meus pais, Ari Praxedes (In  
memorian) e Aparecida N. S.  
Praxedes, e aos meus irmãos  
Adriano A. Praxedes e Juliano  
Praxedes, pelo incentivo constante  
e pelo amor incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, autor da vida que governa o universo na mais perfeita harmonia, sublime sabedoria, sublime amor-bondade, por seu constante amparo e orientação, expresso minha singela gratidão.

Durante este período de dois anos, foi um momento de grandes alegrias, desafios, aprimoramento pessoal e profissional.

À profa. Dra. Sylvania Lanfredi, expresso minha profunda gratidão pela orientação. Seu exemplo de profissionalismo, ética e dedicação é inspirador. Agradeço pela imensa paciência, pela confiança e amizade construídas e por sua delicadeza de pessoa, que me incentiva a estar sempre em aprimoramento.

Ao prof. Dr. Marcos A. L. Nobre, expresso minha gratidão por seu entusiasmo e sua valiosa contribuição neste trabalho.

Ao Elton Yamada por seu exemplo de espontaneidade, profissionalismo e carisma, pelas incontáveis assistências no laboratório, agradeço imensamente por seu auxílio constante.

Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino gostaria de expressar minha gratidão por permitir as medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis em seu laboratório, e igualmente ao Dr. Leonardo Negri Furini por ter auxiliado nas medidas e por sua espontaneidade e altruísmo.

À Glenda Gonçalves de Souza e ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura, expresso minha gratidão pelas medidas de MEV realizadas, as quais são apresentadas neste trabalho.

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

Gostaria de expressar minha sincera gratidão aos membros do conselho de pós-graduação, do qual também fui membro ativo no período 2017/2018 como representante discente, período este que contribuiu fortemente para o meu amadurecimento profissional e acadêmico.

À Danielle, a qual se aventurou comigo na representação discente, expresso com grande alegria minha gratidão, por sua amizade e pela confiança mútua e apoio.

Em todo trabalho nos deparamos com pessoas que nos auxiliam em nossa jornada, transpondo obstáculos e construindo pontes, a qual leva ao dom da amizade. Gostaria de expressar minha gratidão aos amigos Bruno, Leonardo, Gustavo e Tulio, os quais tive a felicidade de conviver, aprender e trabalhar junto no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Avançadas (LaCCeF). Em especial, gostaria de agradecer ao amigo Túlio, por seu exemplo de solidariedade e espontaneidade, sem a sua ajuda, talvez este trabalho estaria sendo redigido do zero, expresso aqui minha profunda gratidão.

Durante minha jornada acadêmica tive a alegria de contar com a amizade, cumplicidade, apoio e carinho inestimáveis de meus amigos: Patrícia, João, Airton, Edy, Yan, Alessandro, Felipe, Alessandra e Camila. Vocês são pessoas maravilhosas e radiantes, obrigado pelo constante incentivo e por preencher minha vida de alegria.

Sem o apoio incondicional e primordial, sem o incentivo fraternal de minha família, pedra angular, talvez eu não teria chegado até aqui.

Agradeço de todo o coração ao amor maternal de minha mãe Aparecida N. S. Praxedes, o qual me envolveu por todos esses anos, sempre amparando, na delicadeza e no mais puro amor. Muito obrigado mãe, te amo!

Expresso minha gratidão a meu pai Ari Praxedes (*In memoriam*), por seu amor paternal em vida, por ter me incentivar sempre, mesmo em meio às adversidades, por sua nobreza de espírito e resiliência. Muito obrigado Pai, eu te amo!

Aos meus irmãos Adriano A. Praxedes e Juliano Praxedes, gostaria de expressar minha gratidão pelo grande amor e carinho, pelo qual recebo constantemente. Vocês preenchem minha vida de alegria e segurança. Muito obrigado, amo muito vocês!

Às minhas sobrinhas Yasmin e Isabela, expresso com docilidade meu agradecimento, pela doçura de crianças que são e por recheiar momentos de minha vida com o mais puro carinho.

长风破浪会有时  
直挂云帆济沧海

E quando a brisa traz bom tempo e acalma as ondas  
Levanto vela às nuvens mares infinitos

行路难 – 李白  
Difícil é o caminho – Li Bai



## RESUMO

Compostos de estrutura tipo perovskita têm atraído a atenção em catálise heterogênea foto-assistida devido a sua versatilidade estrutural, permitindo o desenvolvimento de novos catalisadores que sejam eficientes, sustentáveis e de baixo custo. Este trabalho tem como objetivo investigar a síntese e a atividade fotocatalítica dos sistemas de niobatos de sódio e potássio, de estequiometria  $K_xNa_{1-x}NbO_3$ , onde  $0,2 \leq x \leq 0,5$ , obtidos por spray pirólise na descoloração de soluções de corantes. O método de spray pirólise baseia-se na pirólise de um aerossol produzida por pulverização ultrassônica. Para o preparo dos pós de niobatos de sódio e potássio variou-se os parâmetros como concentração da solução precursora, a velocidade do fluxo de ar e a temperatura. Os sistemas sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. A morfologia das partículas foi acompanhada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicando a formação de partículas esféricas e ocas. De acordo com os resultados obtidos, a partir das caracterizações dos pós sintetizados, foi determinado o melhor conjunto de parâmetros experimentais na obtenção das partículas esféricas para aplicação na fotocatalise. A atividade fotocatalítica das partículas esféricas e ocas foi investigada pelo processo de descoloração do corante Basic Blue 41 e do corante Rodamina 6G, na presença de luz ultravioleta em um período de 240 minutos. Os niobatos de sódio e potássio apresentaram uma atividade fotocatalítica em torno de 90% na degradação do corante Basic Blue 41 e 70% na descoloração do corante Rodamina 6G. O potencial fotocatalítico dos sistemas de niobatos de sódio e potássio, na descoloração de mistura de corantes, exibiu um pequeno aumento na descoloração do corante Rodamina 6G, sem mostrar alteração na descoloração do Basic Blue 41, obtendo-se uma média de 90% de descoloração para ambos os corantes. A eficiência fotocatalítica de catalisadores mistos apresentou uma boa relação de descoloração dos corantes na mistura, com uma eficiência em torno de 90% para ambos os corantes, Basic Blue 41 e Rodamina 6G.

**Palavras-chave:** niobatos de sódio e potássio, Spray pirólise, Fotocatálise.

## ABSTRACT

*Compounds of perovskite type structure have attracted attention in heterogeneous catalysis photoassisted due its versatile structure, allowing the design of new efficient catalysts, sustainable and low cost. This work aims investigate the synthesis and the photocatalytic activity of potassium-sodium niobate systems, with stoichiometry  $K_xNa_{1-x}NbO_3$ , where  $0.2 \leq x \leq 0.5$ , obtained by spray-pyrolysis method for dye solutions decolorization. The spray-pyrolysis method is based on the pyrolysis of aerosol produced by ultrasonic pulverization. For potassium-sodium niobate preparation several parameters were investigated as precursor solution concentration, rate of air flow and temperature. The systems investigated were characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared spectroscopy (FTIR) and UV-Vis spectroscopy. The particle's morphology was accompanied by scanning electron microscopy (SEM), indicating spherical hollow particles formation. According with the results obtained, from characterization of powder synthetized, was determined the best experimental parameters set to obtain spherical particle for the photocatalysis application. The photocatalytic activity of the spherical hollow particles was investigated by Basic Blue 41 and Rhodamine 6G dyes decolorization, in the presence of ultraviolet light in a period of 240 minutes. Potassium-sodium niobates presented a photocatalytic activity at around 90% in the Basic Blue 41 dye decolorization and 70% in the Rhodamine 6G dye decolorization. The photocatalytic potential of potassium-sodium niobate systems in mixture dyes decolorization showed a slightly increase to Rhodamine 6G decolorization, without variation in the Basic Blue 41 decolorization, reaching an average of 90% decolorization for both dyes. The photocatalytic efficiency of mixed photocatalyst, presented a good decolorization ratio of the dyes in the mixture, obtaining an efficiency at around 90% to both dyes, Basic Blue 41 and Rhodamine 6G.*

**Keywords:** Sodium and potassium niobates, Spray pyrolysis, Photocatalysis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 2.1.</b>	Representação de uma estrutura perovskita ideal, de simetria cúbica e grupo espacial Pm-3m, característica do CaTiO <sub>3</sub> . Na estrutura o sítio A é ocupado pelos átomos de cálcio, o sítio B é ocupado pelo átomo de titânio e é coordenado por 6 átomos de oxigênio, formando um octaedro.....	22
<b>Figura 2.2.</b>	Representação esquemática da geração de vacâncias na estrutura perovskita através da mudança do estado de oxidação.....	24
<b>Figura 2.3.</b>	Representações da estrutura NaNbO <sub>3</sub> para os grupos espaciais (a) Pbm3 e (b) P21ma.....	25
<b>Figura 2.4.</b>	Diagrama de fases do sistema de solução sólida KNbO <sub>3</sub> -NaNbO <sub>3</sub> .....	31
<b>Figura 2.5.</b>	Processo fotocatalítico de decomposição de um composto. No processo, com a geração do par elétron/buraco, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do semicondutor, como também a recombinação do par elétron/buraco.....	34
<b>Figura 2.6.</b>	Etapas do processo de Pirólise.....	36
<b>Figura 4.1.</b>	Fluxograma experimental para o preparo da solução precursora.....	40
<b>Figura 4.2.</b>	Esquema da montagem experimental.....	42
<b>Figura 4.3.</b>	Esquema do reator fotocatalítico.....	43
<b>Figura 5.1.</b>	Difratogramas de raios X das composições K <sub>0,2</sub> Na <sub>0,8</sub> NbO <sub>3</sub> , K <sub>0,3</sub> Na <sub>0,7</sub> NbO <sub>3</sub> e K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub> obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de 600°C a partir da solução precursora na concentração 25 mmol L <sup>-1</sup> e fluxo de ar de 3 e 5 L min <sup>-1</sup> .....	51
<b>Figura 5.2.</b>	Difratogramas de raios X das composições K <sub>0,2</sub> Na <sub>0,8</sub> NbO <sub>3</sub> , K <sub>0,3</sub> Na <sub>0,7</sub> NbO <sub>3</sub> e K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub> obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de 700°C a partir da solução precursora na concentração 25 mmol L <sup>-1</sup> e fluxo de ar de 3 e 5 L min <sup>-1</sup> .....	52
<b>Figura 5.3.</b>	Difratogramas de raios X das composições K <sub>0,2</sub> Na <sub>0,8</sub> NbO <sub>3</sub> , K <sub>0,3</sub> Na <sub>0,7</sub> NbO <sub>3</sub> e K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub> obtidas a partir da solução precursora na concentração de 50 mmol L <sup>-1</sup> , na temperatura de 700°C e fluxo de síntese de 5 L min <sup>-1</sup> .....	55
<b>Figura 5.4.</b>	(a) Ampliação da região entre 20° e 35° em 2θ. (b) Ampliação da região entre 35 e 45° em 2θ.....	56
<b>Figura 5.5.</b>	Espectros de absorção no infravermelho para as composições K <sub>0,2</sub> Na <sub>0,8</sub> NbO <sub>3</sub> , K <sub>0,3</sub> Na <sub>0,7</sub> NbO <sub>3</sub> e K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub> obtidas na temperatura de 600°C e nos fluxos de 3 e 5 L min <sup>-1</sup> , a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L <sup>-1</sup> .....	59

<b>Figura 5.6.</b>	Espectros de absorção na região do infravermelho para as composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas na temperatura de 700°C e nos fluxos de síntese de 3 e 5 L min <sup>-1</sup> , a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L <sup>-1</sup> .....	60
<b>Figura 5.7.</b>	Espectros de absorção no infravermelho das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas na temperatura de 700°C e fluxo de 5 L min <sup>-1</sup> a partir da solução precursora na concentração de 50 mmol L <sup>-1</sup> .....	61
<b>Figura 5.8.</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ obtido a 700°C na concentração de 25 mmol L <sup>-1</sup> . (a) e (b) Partículas obtidas no fluxo de 3 L min <sup>-1</sup> . (c) e (d) Partículas obtidas no fluxo de 5 L min <sup>-1</sup> .....	63
<b>Figura 5.9.</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ obtido a 700°C na concentração de 25 mmol L <sup>-1</sup> . (a) e (b) Partículas obtidas no fluxo de 3 L min <sup>-1</sup> . (c) e (d) Partículas obtidas no fluxo de 5 L min <sup>-1</sup> .....	64
<b>Figura 5.10.</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtido a 700°C na concentração de 25 mmol L <sup>-1</sup> . (a) e (b) Partículas obtidas no fluxo de 3 L min <sup>-1</sup> . (c) e (d) Partículas obtidas no fluxo de 5 L min <sup>-1</sup> .....	65
<b>Figura 5.11.</b>	Esquema do processo de formação de partículas ocas.....	66
<b>Figura 5.12.</b>	Histogramas do tamanho de partícula em função do fluxo de gás de arraste. Distribuição do tamanho de partícula das composições (a) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (c) $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , e (d) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em função do fluxo de 3 L min <sup>-1</sup> . Distribuição do tamanho de partícula das composições (b) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (d) $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , e (e) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em função do fluxo de 5 L min <sup>-1</sup> .....	67
<b>Figura 5.13.</b>	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos a 700°C na concentração de 50 mmol L <sup>-1</sup> e fluxo de 5 L min <sup>-1</sup> . (a) e (b) Partículas de $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ . (c) e (d) Partículas de $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ . (e) e (f) Partículas de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .....	69
<b>Figura 5.14.</b>	Histogramas do tamanho de partícula para as composições (a) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (b) $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , e (c) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas a partir da solução precursora na concentração de 50 mmol L <sup>-1</sup> , na temperatura de 700°C e Fluxo de ar de 5 L min <sup>-1</sup> .....	70
<b>Figura 5.15.</b>	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ . Modelos de superfície de (b) partícula rugosa, (c) partícula menos rugosa e (d) partícula oca, presentes no material $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ .....	72
<b>Figura 5.16.</b>	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ . Modelos de superfície de (b) partícula rugosa, (c) partícula menos rugosa e (d) partícula oca, presentes no material $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ .....	74

<b>Figura 5.17.</b>	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . Modelos de superfície de (b) partícula rugosa, (c) partícula menos rugosa e (d) partícula oca, presentes no material $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .....	75
<b>Figura 5.18.</b>	Difratograma de raios X experimental da composição $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	76
<b>Figura 5.19.</b>	Representação estrutural das composições (a) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (b) $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e (c) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , construídas a partir dos parâmetros refinados pelo método de Rietveld.....	80
<b>Figura 5.20.</b>	Representação dos octaedros $NbO_6$ das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .....	81
<b>Figura 5.21.</b>	Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível das amostras (a) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (b) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ e (c) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , dispersos em solução de ácido fosfórico ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) na concentração de $0,04 \text{ mg mL}^{-1}$ .....	84
<b>Figura 5.22.</b>	Representação da estrutura química do corante Basic Blue 41.....	86
<b>Figura 5.23.</b>	Representação da estrutura química do corante Rodamina 6G.....	87
<b>Figura 5.24.</b>	Espectros de absorção da região do ultravioleta-visível obtidos a partir de soluções aquosas dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, ambos na concentração $26 \mu\text{mol L}^{-1}$ .....	87
<b>Figura 5.25.</b>	Efeito da quantidade de $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	89
<b>Figura 5.26.</b>	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ), na investigação do efeito da concentração do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na descoloração foto-assistida do corante.....	90
<b>Figura 5.27.</b>	Efeito da quantidade de $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	92
<b>Figura 5.28.</b>	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ), na investigação do efeito da concentração do catalisador $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ na descoloração foto-assistida do corante.....	93
<b>Figura 5.29.</b>	Efeito da quantidade de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	94
<b>Figura 5.30.</b>	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ), na investigação do efeito da concentração do catalisador $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na descoloração foto-assistida do corante.....	95
<b>Figura 5.31.</b>	Imagem das alíquotas obtidas durante o ensaio fotocatalítico do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 7,0.....	97
<b>Figura 5.32.</b>	Atividade fotocatalítica dos catalisadores $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 7,0.....	98
<b>Figura 5.33.</b>	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 em meio neutro no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ).....	99

<b>Figura 5.34.</b>	Imagem das alíquotas obtidas durante o ensaio fotocatalítico do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 10,0.....	102
<b>Figura 5.35.</b>	Efeito do pH básico no processo fotocatalítico oxidativo na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	103
<b>Figura 5.36.</b>	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 em meio básico no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ).....	103
<b>Figura 5.37.</b>	Efeito do pH ácido no processo fotocatalítico oxidativo na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	108
<b>Figura 5.38.</b>	Imagem das alíquotas obtidas durante o ensaio fotocatalítico do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na descoloração do corante Rodamina 6G em pH 10,0.....	110
<b>Figura 5.39.</b>	Processo fotocatalítico oxidativo na eficiência de descoloração do corante Rodamina 6G em meio básico.....	110
<b>Figura 5.40.</b>	Variação da concentração relativa do corante Rodamina 6G em meio básico no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ).....	111
<b>Figura 5.41.</b>	Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível obtidos a partir da solução aquosa da mistura de corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, nas concentrações $26 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $10,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ .....	115
<b>Figura 5.42.</b>	Processo fotocatalítico oxidativo de descoloração da mistura de corantes em meio básico. (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.....	116
<b>Figura 5.43.</b>	Variação da concentração relativa do corante na mistura em meio básico no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ). (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.....	117
<b>Figura 5.44.</b>	Processo fotocatalítico oxidativo por meio de catalisadores mistos na eficiência de descoloração de mistura de corantes em meio básico. (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.....	122
<b>Figura 5.45.</b>	Variação da concentração relativa do corante na mistura em meio básico no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ). (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.....	123

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1.</b>	Relação de reagentes de partida utilizados na preparação da solução precursora.....	39
<b>Tabela 4.2.</b>	Relação das composições sintetizadas em função da concentração da solução precursora, temperatura e fluxo de gás de arraste.....	41
<b>Tabela 4.3.</b>	Parâmetros instrumentais e de entrada no programa <i>FullProf</i> .....	47
<b>Tabela 5.1.</b>	Tamanho médio de cristalito das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas nas temperaturas de 600°C e 700°C, nos fluxos de ar de 3 L min <sup>-1</sup> e 5 L min <sup>-1</sup> , a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L <sup>-1</sup> .....	53
<b>Tabela 5.2.</b>	Tamanho médio de cristalito das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .....	57
<b>Tabela 5.3.</b>	Parâmetros de rede, volume da célula e valores de refinamento $R_p$ , $R_{wp}$ , $R_{exp}$ e $\chi^2$ , para as composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .....	76
<b>Tabela 5.4.</b>	Coordenadas atômicas, parâmetro isotrópico $B_{iso}$ , ocupação relativa P para as composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .....	79
<b>Tabela 5.5.</b>	Distâncias e ângulos de ligação nos octaedros $NbO_6$ das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .....	82
<b>Tabela 5.6.</b>	Valores estimados de <i>band gap</i> .....	85
<b>Tabela 5.7.</b>	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	89
<b>Tabela 5.8.</b>	Efeito da massa de catalisador em função da porcentagem de descoloração.....	91
<b>Tabela 5.9.</b>	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	93
<b>Tabela 5.10.</b>	Efeito da quantidade de $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ em função da porcentagem de descoloração do corante Basic Blue 41.....	94
<b>Tabela 5.11.</b>	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	95
<b>Tabela 5.12.</b>	Efeito da quantidade de catalisador em função da porcentagem de descoloração.....	96
<b>Tabela 5.13.</b>	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	98
<b>Tabela 5.14.</b>	Eficiência fotocatalítica na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 7,0.....	99
<b>Tabela 5.15.</b>	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	102

<b>Tabela 5.16.</b>	Efeito do pH básico no processo oxidativo de descoloração do corante Basic Blue 41.....	104
<b>Tabela 5.17.</b>	Efeito de descoloração em função do pH ácido no processo oxidativo de descoloração do corante Basic Blue 41.....	108
<b>Tabela 5.18.</b>	Adsorção do corante Rodamina 6G durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	111
<b>Tabela 5.19.</b>	Porcentagens de descoloração do corante Rodamina 6G na concentração de 10,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em meio básico pelos catalisadores $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ , $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$ e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ .....	112
<b>Tabela 5.20.</b>	Eficiência fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes, contendo Basic Blue 41 e Rodamina 6G.....	119
<b>Tabela 5.21.</b>	Eficiência fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes por catalisadores mistos.....	125
<b>Tabela 5.22.</b>	Eficiência fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes pelas composições $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ ; $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$ e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ , como também pelos sistemas de catalisadores mistos $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3 \text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$ ; $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3 \text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ e $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3 \text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ . .....	125



## LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de rede
$A_0$	Absorbância inicial
$A_t$	Absorbância no tempo
b	Parâmetro de rede
$b^+$	Buraco
BC	Banda de condução
BG	<i>Band gap</i> ou banda proibida
BV	Banda de valência
c	Parâmetro de rede
$C_0$	Concentração inicial
$C_t$	Concentração no tempo
$d_{hkl}$	Distância interplanar
D	Tamanho médio de cristalito
DRX	Difração de raios X
$e^-$	Elétron
eV	Elétron-voltz
f	Frequência ultrassônica
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
hkl	Índices de Miller
I.V	Infravermelho
JCPDS	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
kPa	Quilo Pascal
KN	Niobato de potássio
KNN	Niobato de sódio e potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	Ordem de difração
NN	Niobato de sódio
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxila
POA	Processos oxidativos avançados
PZT	Titanato de zircônia e chumbo

RMN	Ressonância magnética nuclear
t	Tensão superficial
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível
$\beta$	Largura a meia altura
$\delta$	Densidade
$\xi$	Eficiência fotocatalítica
$\kappa$	Constante de proporcionalidade
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	theta
$2\theta$	2 theta

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2. ESTADO DA ARTE</b> .....	22
2.1. Estrutura Perovskita.....	22
2.2. Niobato de sódio.....	25
2.3. Niobato de sódio aplicado à fotocatalise.....	27
2.4. Niobato de potássio.....	29
2.5. Niobato de potássio aplicado à fotocatalise.....	30
2.6. Solução sólida $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ .....	30
2.7. Fotocatálise Heterogênea.....	32
2.8. Método Spray Pirólise.....	35
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	37
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	39
4.1 Síntese dos pós de niobatos de sódio e potássio.....	40
4.1.1. Primeira Etapa: Formação de aerossol.....	41
4.1.2. Segunda Etapa: Arraste da solução pulverizada.....	42
4.1.3. Terceira Etapa: Transformações Físico-Químicas.....	42
4.2. Análise do potencial Fotocatalítico.....	42
4.3. Métodos de caracterização.....	45
4.3.1 Difração de raios X.....	46
4.3.2 Cálculo do tamanho médio de cristalito.....	46
4.3.3 Método de Rietveld.....	47
4.3.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	48
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
4.3.6. Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	48
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	50
5.1. Caracterização estrutural e análise das ligações químicas das composições $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ , $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$ e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ obtidas pelo método de spray pirólise.....	50

5.1.1.	Caracterização estrutural por difração de raios X das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas pelo método de spray pirólise com variação dos parâmetros de síntese.....	50
5.1.2.	Análise das ligações químicas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas pelo método de spray pirólise, com variação dos parâmetros de síntese.....	58
5.1.3.	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas pelo método de spray pirólise, com variação dos parâmetros de síntese.....	62
5.1.4.	Refinamento estrutural pelo método de Rietveld das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de 700°C, no fluxo de síntese de 5 L min <sup>-1</sup> e na concentração de 50 mmol L <sup>-1</sup> .....	75
5.1.5.	Análise por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de 700°C, no fluxo de síntese de 5 L min <sup>-1</sup> e na concentração de 50 mmol L <sup>-1</sup> .....	84
5.2.	Avaliação da atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .....	85
5.2.1.	Atividade fotocatalítica com a variação da quantidade de catalisador na descoloração do corante Basic Blue 41.....	88
5.2.1.1.	Efeito da variação da quantidade do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na atividade fotocatalítica.....	88
5.2.1.2.	Efeito da variação da quantidade do catalisador $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ na atividade fotocatalítica.....	92
5.2.1.3.	Efeito da variação da quantidade do catalisador $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na atividade fotocatalítica.....	94
5.2.2.	Efeito da variação do pH inicial da solução na atividade fotocatalítica.....	96

5.2.2.1. Atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em pH neutro.....	96
5.2.2.2. Atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em pH básico.....	101
5.2.2.3. Atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em pH ácido.....	107
5.2.3. Investigação do potencial fotocatalítico dos sistemas $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na descoloração do corante Rodamina 6G em meio básico.....	109
5.2.4. Investigação do potencial fotocatalítico dos sistemas $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na descoloração da mistura de corantes, Basic Blue 41 com Rodamina 6G em meio básico.....	114
5.2.5. Investigação do potencial fotocatalítico de sistemas mistos de fotocatalisadores na descoloração de mistura de corantes, Basic Blue 41 com Rodamina 6G em meio básico.....	121
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>127</b>
<b>7. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>129</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>130</b>
<b>9. ANEXOS.....</b>	<b>141</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico e produção industrial crescente, problemas ambientais têm se agravado com o descarte de resíduos na natureza, contaminando solo e água. Nesse ínterim, surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias, que sejam renováveis, ambientalmente amigáveis e que auxiliem na remediação ambiental. Processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado em sua aplicação ambiental e geração de energia e abrangem uma gama de técnicas, como a fotocatalise heterogênea e homogênea, processos Fenton, ozonização, uso de ultrassom, micro-ondas e irradiação, processos eletroquímicos e processos de oxidação via seco.<sup>1</sup> Esses processos apresentam a vantagem de serem tecnologias limpas e eficientes na degradação total de compostos recalcitrantes sem a geração de contaminantes secundários, destacando-se de processos convencionais na remediação ambiental.

Processos que possam converter a energia solar em processos paralelos são desejáveis e se mostram importantes meios para utilização de energias renováveis. Na natureza, a maior fonte de energia encontrada é proveniente da luz solar. Entretanto, apenas 0,014% da energia solar é consumida pelo homem anualmente.<sup>2</sup> A fotocatalise heterogênea destaca-se por utilizar radiação eletromagnética tanto no visível quanto no ultravioleta em processo oxidativo, que ocorre através da excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução de um semicondutor.<sup>3,4</sup>

A utilização de óxidos metálicos no processo fotocatalítico ganhou grande enfoque a partir de 1972, com a publicação de Fujishima e Honda<sup>5</sup> na utilização de óxido de titânio,  $TiO_2$ , na geração de  $H_2$  e  $O_2$ , através da quebra da molécula de água (*water splitting*). Desde então, pesquisas voltadas para o desenvolvimento de catalisadores eficientes, de baixo custo e inofensivos ao meio-ambiente, tiveram especial destaque, buscando o desenvolvimento de catalisadores que possam absorver luz solar no espectro visível.

Compostos a base de nióbio são de grande importância sob aspectos nacional e tecnológico, pois mais de 90% das reservas mundiais de nióbio são pertencentes ao Brasil, sendo este o maior produtor e exportador do metal. O

desenvolvimento de materiais tecnológicos, a base de nióbio, enriquece o desenvolvimento de novas tecnologias nacionais.<sup>6</sup>

Nióbio é um elemento químico pertencente à família 5A, encontra-se na tabela periódica sob o número atômico 41 e apresenta a configuração eletrônica  $[\text{Kr}]4d^45s^1$ . Nióbio em sua forma metálica é amplamente empregado em setores tecnológicos industriais, na forma de superligas metálicas e de microcapacitores em eletroeletrônicos. Por possuir um elétron extra na camada d, a estrutura eletrônica do nióbio contribui para uma forte ligação com a fase ativa quando aplicado como catalisador.<sup>6</sup> Estudos a partir de 1990, observaram um aumento de atividade catalítica quando pequenas quantidades de nióbio eram combinadas a outros catalisadores,<sup>7</sup> além de apresentar seletividade e estabilidade química, ganhando grande enfoque para o desenvolvimento de novos materiais a base de nióbio, especialmente na forma de óxidos.<sup>8</sup> Devido a suas propriedades químicas, como a ligação Nb-O, óxidos de nióbio quando combinados a outros tipos de óxidos, exibem propriedades únicas, especialmente na catálise de reações químicas.<sup>8</sup> Óxidos de estrutura perovskita a base de nióbio, como o  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ , etc., são uma classe importante de materiais em substituição a compostos contendo chumbo, como por exemplo  $\text{PbTiO}_3$ , devido às suas propriedades ferroelétricas.<sup>9-13</sup> Os niobatos alcalinos são aplicados em diferentes campos e mais recentemente na fotocatalise, devido a aspectos estruturais e por não serem tóxicos ao meio-ambiente.

Associado às propriedades eletrônicas e estruturais dos niobatos, a substituição parcial de metais alcalinos nos sítios A da estrutura perovskita, é uma ferramenta fundamental para obtenção de materiais ativos, seletivos e estáveis. Além disso, aspectos como morfologia, tamanho de cristalito e tamanho de partícula, dependem do método de síntese e influenciam diretamente na atividade fotocatalítica do óxido. Tal aspecto é relevante para o *design* de propriedades e novas tecnologias, especialmente envolvendo cerâmicas nanométricas e/ou nanoestruturadas.<sup>14,15</sup> Dentre os métodos de síntese química, o método de spray pirólise se destaca na preparação de pós finos, por permitir maior controle da microestrutura dos pós, diretamente a partir dos parâmetros experimentais da pirólise, além da obtenção de pós cristalinos, sem a necessidade de tratamento térmico extra para eliminação de resíduos. Assim, procura-se com o estudo destes

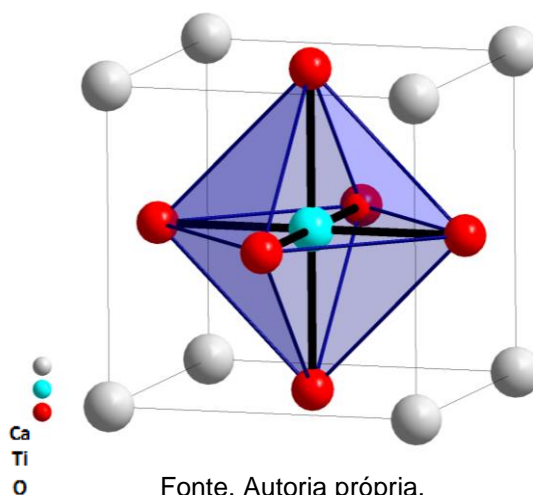
compostos obtidos pela **primeira vez** pelo método de spray pirólise, desenvolver e otimizar propriedades, direcionadas a aplicações tecnológicas, como a fotocatalise heterogênea.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1. Estrutura Perovskita

Óxidos de estrutura perovskita têm se destacado por oferecer ampla variedade de substituintes estruturais, comumente representados pela fórmula  $ABX_3$ . Na estrutura, o sítio A é coordenado por 12 átomos, formando um cubo-octaedro, apresentando estados de oxidação que variam de +1 a +3, e geralmente é ocupado por metais alcalinos e alcalinos terrosos, podendo também acomodar íons lantanídeos. O sítio B acomoda metais de transição e é coordenado por 6 átomos, formando octaedros na estrutura, e seu estado de oxidação pode variar de +3 a +5.<sup>16</sup> O sítio X é comumente representado por oxigênios, mas pode ser ocupado por outros elementos, tais como nitrogênio, halogênios, etc. São exemplos de estrutura perovskita os compostos  $NaWO_3$ ,  $(Ca,Ba)TiO_3$  e  $LnBO_3$ , os quais apresentam diferentes valências e composição.<sup>17</sup> A Figura 2.1 apresenta uma estrutura perovskita com a representação dos sítios e suas respectivas coordenações na estrutura.

Figura 2.1. Representação de uma estrutura perovskita ideal, de simetria cúbica e grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , característica do  $CaTiO_3$ . Na estrutura o sítio A é ocupado pelos átomos de cálcio, o sítio B é ocupado pelo átomo de titânio e é coordenado por 6 átomos de oxigênio, formando um octaedro.



Fonte. Autoria própria.



A estrutura Perovskita ideal apresenta simetria cúbica<sup>17</sup> com grupo espacial  $Pm3m$ , entretanto, esta idealidade é perdida com a substituição dos sítios na estrutura por diferentes elementos, os quais através de defeitos estruturais gerados, ocasiona distorções e perda da idealidade, possibilitando melhorar as propriedades já existentes e/ou alcançar novas propriedades.<sup>18-23</sup>

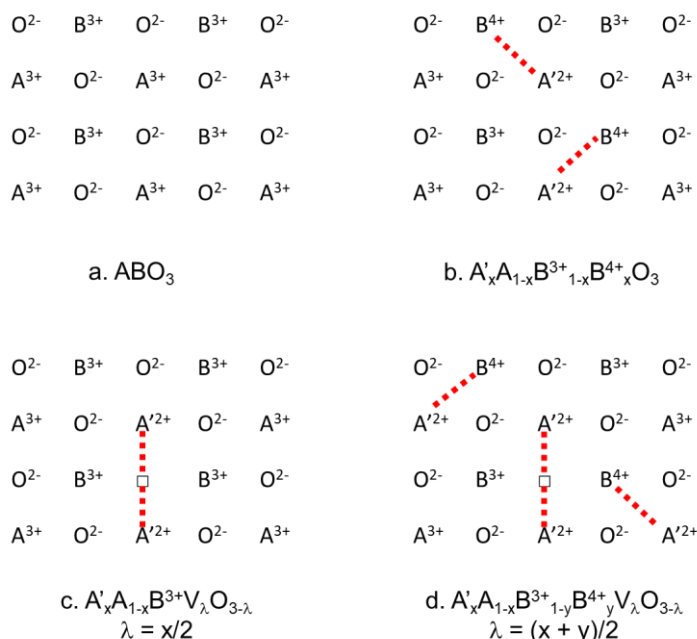
Introduzido por Goldschmidt,<sup>24</sup> o fator de tolerância relaciona a estrutura geométrica com os raios iônicos dos sítios A e B e fornece informação sobre a estabilidade estrutural. A equação 1 representa o fator de tolerância (t), onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são referentes aos raios iônicos dos sítios A e B e do oxigênio, respectivamente.

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

Para um sistema cúbico ideal o fator de tolerância alcança o valor de 1. Entretanto, distorções podem levar a valores maiores ou menores que 1 e a estrutura pode assumir baixas simetrias de forma a estabilizar o sistema, podendo assumir também simetrias romboédrica, tetragonal, monoclinica ou triclinica.<sup>25-27</sup> A estabilidade estrutural, a qual pode ser observada por meio da estabilidade octaédrica formada pelo sítio B com os íons oxigênios, só é possível se este apresentar um raio iônico maior que 0,51 Å.

Os defeitos estruturais, como vacâncias e aumento do estado de oxidação, são comumente influenciados pelo sítio A. Em uma dopagem por cátions de baixa valência, o sítio B é influenciado pelo sítio A, de forma a aumentar o estado de oxidação do sítio B ou levar a uma diminuição do número de átomos de oxigênio,<sup>22,23</sup> podendo ambos os fenômenos ocorrer, de forma a obedecer ao princípio da eletroneutralidade. No entanto, devido a estabilização do octaedro, somente vacâncias relacionadas ao sítio A são encontradas.<sup>28</sup> A Figura 2.2 exemplifica a influência entre os sítios na estrutura e a relação com a vacância gerada através da mudança do estado de oxidação do sítio B e a formação de vacâncias de oxigênio como defeito estrutural.<sup>27</sup>

Figura 2.2. Representação esquemática da geração de vacâncias na estrutura perovskita através da mudança do estado de oxidação.



Fonte. Adaptada da referência 27.

Por ser uma estrutura versátil, as propriedades estruturais influenciam e contribuem na atuação de compostos de estrutura perovskita como catalisador. A aplicação de materiais de estrutura perovskita, em catálise heterogênea, foi reportado entre 1952 e 1953 por Parravano, sobre o desempenho catalítico dos materiais de  $NaNbO_3$ ,  $KNbO_3$  e  $LaFeO_3$  na oxidação de  $CO$ .<sup>29,30</sup> Desde então, esforços têm sido empregados no desenvolvimento de catalisadores estáveis, eficientes e de alto desempenho.

Aspectos estruturais e químicos representam papéis importantes na atividade catalítica de óxidos metálicos. Distorções nas estruturas de bandas dipolo e eletrônica influenciam no comportamento dos transportadores de cargas elétron/buraco, de modo que a migração desses transportadores é facilitada através dos oxigênios compartilhados entre os octaedros  $BO_6$ , sendo este comportamento atribuído a alta atividade catalítica de niobatos. Outro fator, relacionado ao desempenho catalítico, compreende a acidez e basicidade dos cátions ( $M^{+\delta}$ ) e ânions ( $O^{2-}$ ), respectivamente, expostos na superfície do catalisador, os quais estão associados à capacidade do catalisador em doar e/ou abstrair elétrons dos adsorbatos.<sup>31</sup> As cargas, positiva e negativa efetivas, são responsáveis pelas forças ácida e básica do catalisador e, as variações na composição da superfície, bem

como nas distâncias de ligação entre os átomos de superfície, podem afetar os sítios ácidos e básicos. Além disso, imperfeições na superfície e presença de impurezas podem provocar sítios de diferentes energias e influenciar na proporção dos cátions.<sup>32,33</sup>

Desse modo, a banda eletrônica de cátions metálicos  $d^0$ , associada ao arranjo cristalográfico de óxidos complexos, se mostra uma relação importante em reações fotocatalíticas. As bandas de condução e de valência no semicondutor são formadas a partir dos orbitais  $d^0$  do metal com os orbitais 2p do oxigênio.<sup>34,35</sup> Os orbitais preenchidos do oxigênio compõem a banda de valência e a banda de condução é composta pelos orbitais vacantes  $d^0$  do metal. O intervalo entre a banda de valência e a de condução é denominada como banda proibida ou *band gap*. Por possuírem um *band gap* próximo a 3,0 eV,<sup>36</sup> niobatos se destacam como fotocatalisadores promissores em processos como na quebra da molécula de água (*water splitting*) e na decomposição oxidativa de contaminantes orgânicos sob irradiação UV.

## 2.2. Niobato de sódio

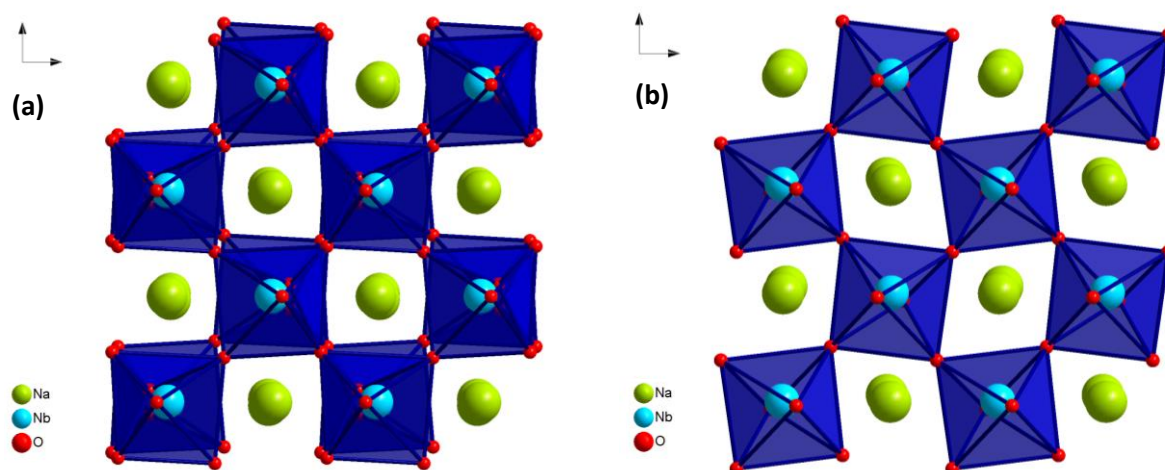
Niobato de sódio, de estequiometria  $\text{NaNbO}_3$ , é amplamente reportado na literatura por apresentar propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, além de possuir uma temperatura de Curie de 365°C aproximadamente, a qual é similar ao titanato de zircônia e chumbo (PZT),  $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$ .<sup>37</sup> Devido a esta propriedade, o  $\text{NaNbO}_3$  é estudado como principal substituinte do PZT, em razão da toxicidade deste por apresentar chumbo em sua composição.

O  $\text{NaNbO}_3$  é um material polimórfico<sup>37,38</sup> que, dependente da temperatura, pode se cristalizar em arranjos geométricos distintos entre si e apresenta um diagrama de transições de fase complexo, podendo variar conforme reportadas por diferentes autores.<sup>39,40</sup> De modo geral, o  $\text{NaNbO}_3$  possuiu transições de fase no intervalo de temperatura -200°C a 640°C, sendo que na temperatura de -200°C sua simetria é a monoclinica. Já a 354°C o niobato de sódio assume simetria ortorrômbica e em temperaturas maiores a 354°C, simetria ortorrômbica não-polar ou pseudo-tetragonal até atingir 562°C. Acima de 562°C se torna não-polar e de simetria tetragonal ou pseudo-tetragonal até atingir 640°C, na qual apresenta

simetria cúbica.<sup>40</sup> Diferentes estudos cristalográficos mostraram que as propriedades polimórficas do  $\text{NaNbO}_3$  dependem da temperatura e do tamanho de partícula.

À temperatura ambiente o  $\text{NaNbO}_3$  apresenta simetria ortorrômbica e é estabelecido como anti-ferroelétrico,<sup>39</sup> o qual pode ser induzido a se tornar ferroelétrico através de um campo elétrico externo aplicado. Apesar da fase  $\text{NaNbO}_3$ , ser comumente identificada com simetria ortorrômbica de grupo espacial  $P2_1ma$  ( $C_{2v}^2$ , n°26:ca),<sup>41</sup> é possível encontrar trabalhos que atribuem à fase, o grupo espacial  $Pbcm$  ( $D_{2h}^{11}$ , n°57). O grupo espacial  $P2_1ma$  apresenta os parâmetros de rede  $a = 5,569 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,790 \text{ \AA}$  e  $c = 5,518 \text{ \AA}$ , o qual está relacionado à indução da fase  $\text{NaNbO}_3$  e ausência de um centro de inversão<sup>42</sup>, já o grupo espacial  $Pbcm$ ,<sup>43</sup> apresenta os parâmetros de rede  $a = 5,506 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,556 \text{ \AA}$  e  $c = 15,220 \text{ \AA}$ , bem como centro de inversão<sup>42</sup>. Uma das características do grupo espacial  $Pbcm$  é que este apresenta uma simetria ortorrômbica com três inclinações distintas nos octaedros  $\text{NbO}_6$ , além de possuir dois sítios cristalográficos distintos para o átomo de sódio.<sup>44</sup> Na Figura 2.3 é mostrada a diferença nas inclinações dos octaedros para as simetrias ortorrômbicas de grupo espacial  $Pbcm$  e  $P2_1ma$ .

Figura 2.3. Representações da estrutura  $\text{NaNbO}_3$  para os grupos espaciais (a)  $Pbma$  e (b)  $P2_1ma$ .



Fonte. Adaptado da referência 43.

Devido à complexidade de fases e do polimorfismo do  $\text{NaNbO}_3$ , as simetrias ortorrômbicas de grupo espacial  $Pbcm$  e  $P2_1ma$  podem coexistir no material. Uma análise cristalográfica das simetrias ortorrômbicas de grupo espacial  $Pbcm$  e  $P2_1ma$  indicaram pequenas diferenças nas inclinações dos octaédricos entre esses grupos

espaciais. Dados de ressonância magnética nuclear (RMN) mostraram que a simetria ortorrômbica de grupo espacial  $P2_1ma$  se torna polar por apresentar deslocamento centrossimétrico do cátion  $Nb^{5+}$  no octaedro  $NbO_6$ .<sup>43</sup> A formação preferencial de uma das simetrias ortorrômbicas pode ser influenciada pelas condições de síntese, uma vez que estas simetrias são termodinamicamente estáveis e similares entre si. Refinamentos das duas fases no material, pelo método de Rietveld, indicaram a fração de 60(2)% e 40(2)% para o grupo espacial  $Pbcm$  e  $P2_1ma$ , respectivamente.<sup>43</sup> Outro aspecto observado no refinamento, é que na simetria ortorrômbica de grupo espacial  $P2_1ma$  existem amplitudes de picos que são compatíveis com uma redução de simetria para monoclínica, aspecto observado em composição com baixa concentração de potássio na solução sólida  $NaNbO_3-KNbO_3$ .

### 2.3. Niobato de sódio aplicado à fotocatalise

No campo da fotocatalise, o  $NaNbO_3$  tem se tornado atrativo para aplicação em processos oxidativos, especialmente na degradação de contaminantes orgânicos, redução de  $CO_2$  e produção de  $H_2$ .<sup>45,47-50</sup> O  $NaNbO_3$  é considerado um semicondutor tipo-n e atua na separação de cargas, elétrons e buracos, efetivamente através dos octaedros  $NbO_6$ , sendo esta a principal propriedade relacionada à atividade catalítica desse óxido.<sup>51</sup> Aspectos adicionais como área superficial e absorção da luz, aliados a estrutura eletrônica do semicondutor, exercem papel importante na determinação do desempenho fotocatalítico.<sup>52</sup>

O  $NaNbO_3$ , quando irradiado por luz ultravioleta, apresenta caráter hidrofílico, uma característica importante na adsorção de moléculas na superfície do catalisador, bem como certa atividade catalítica, propriedades estas essenciais a um catalisador e que atraiu grande atenção ao material por apresentar potencial como fotocatalisador.<sup>53</sup>

O  $NaNbO_3$  exibe um *band gap* em torno de 3,49 eV, um pouco acima do niobato de potássio ( $KNbO_3$ ), que exibe em torno de 3,27 eV, ambos são portanto absorvedores no ultravioleta.<sup>54</sup> Entretanto, esforços em diminuir o *gap* entre as bandas de valência e condução são empregados, a fim de tornar o material absorvedor no visível. Além disso, semicondutores aplicados à fotocatalise, além da propriedade estrutural, outros aspectos influenciam na atividade catalítica do

material, tais como mudanças na morfologia e tamanho das partículas, uma vez que, com o decréscimo do tamanho da partícula, a área superficial aumenta, resultando no aumento de sítios ativos na superfície.<sup>37,52,55</sup> Uma das estratégias é a obtenção de nanoestruturas, visto que para nanofios<sup>56</sup> de  $\text{NaNbO}_3$  a atividade catalítica se mostrou superior ao material formado em *bulk* ou até mesmo nanopartículas. Esta diferença é atribuída à larga área superficial e alta pureza química. Ademais, é reportado que o tamanho de partícula mais adequado para resultar em alta atividade fotocatalítica do  $\text{NaNbO}_3$  seja de 30 nm.<sup>55</sup>

No entanto, a análise da atividade fotocatalítica do  $\text{NaNbO}_3$ , em grão e nanofios,<sup>57</sup> evidenciou que esta atividade não apresentou diferença considerando as morfologias distintas. Entretanto, na presença de um co-catalisador, nanofios de  $\text{NaNbO}_3$  apresentaram excelente atividade fotocatalítica na produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , a partir da quebra da molécula de água.

Além disso, foi verificado que as condições de síntese influenciam na atividade catalítica do óxido,<sup>36</sup> por exemplo, a síntese hidrotérmica do  $\text{NaNbO}_3$  leva a um *band gap* (3.08 eV) menor do que o  $\text{KNbO}_3$  (3.14 eV), devido à diferença de morfologia entre os dois niobatos, onde o  $\text{NaNbO}_3$  exibe poliedros regulares, apresentando uma atividade fotocatalítica superior ao do  $\text{KNbO}_3$ , o qual apresenta simetria cúbica.

A propriedade fotocatalítica de monocristais  $\text{NaNbO}_3$  demonstra ser dependente do comportamento anisotrópico, conforme o crescimento orientado do cristal.<sup>58</sup> Análise da atividade fotocatalítica, utilizando diferentes planos cristalográficos de monocristal  $\text{NaNbO}_3$ , crescidos em substrato de  $\text{LaAlO}_3$  por deposição pulsada a laser, demonstrou que a atividade fotocatalítica seguiu a ordem (100) < (110) < (111) e é consistente com a formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ , conforme analisada, além de se apresentar próximo à propriedade ferroelétrica do  $\text{NaNbO}_3$ .

O niobato de sódio, quando combinado em heteroestruturas, ou seja, uma junção com outro tipo de óxido ou sensibilizado por um corante, através da diferença de *band gap* entre o niobato de sódio e esses diferentes materiais, pode haver uma transferência eletrônica entre eles, resultando na formação de espécies ativas. Os elétrons podem migrar para a banda de condução do material, onde é facilmente sequestrado por oxigênio molecular presente no sistema, resultando na formação de oxigênio molecular ativo.<sup>59</sup>

Apesar do  $\text{NaNbO}_3$  ser um material promissor para a fotocatalise, poucos estudos têm se dedicado a investigar suas propriedades, como na aplicação para a geração de hidrogênio, redução fotocatalítica do  $\text{CO}_2$  e decomposição de contaminantes.

#### 2.4. Niobato de potássio

O niobato de potássio, de estequiometria  $\text{KNbO}_3$ , assim como o niobato de sódio, possui estrutura perovskita de simetria ortorrômbica à temperatura ambiente. É um composto ferroelétrico, termodinamicamente estável à temperatura ambiente e destaca-se como material piezoelétrico, por apresentar acoplamento superior e alta temperatura de Curie,  $435^\circ\text{C}$ .<sup>60-65</sup> O  $\text{KNbO}_3$  de simetria ortorrômbica encontra extensa aplicação em eletromecânica, óptica não-linear e em outros campos tecnológicos, bem como na fotocatalise.<sup>66</sup>

Sob aspectos estruturais, o  $\text{KNbO}_3$  apresenta algumas transições de fase, alterando sua simetria de ortorrômbica à cúbica em função da temperatura. Este material exibe duas transições principais, a primeira ocorre à  $418^\circ\text{C}$ , mudando a simetria de cúbica para tetragonal, e a segunda ocorre a  $225^\circ\text{C}$ , com a mudança estrutural de simetria tetragonal para ortorrômbico.<sup>67</sup> Além disso, o material apresenta uma terceira transição, a qual ocorre à  $-10^\circ\text{C}$ , com a mudança da simetria ortorrômbica para romboédrica.<sup>41</sup> A simetria cúbica é paraelétrica, enquanto as fases com simetria tetragonal e ortorrômbica são ferroelétricas. A ferroeletricidade da fase ortorrômbica é acompanhada através do grupo espacial  $Amm2$ , que através dos deslocamentos do cátion  $\text{Nb}^{5+}$ , a partir do centro do octaedro  $\text{NbO}_6$ , indica o comportamento ferroelétrico crescente no material.<sup>68</sup>

Apesar das transições de fase do  $\text{KNbO}_3$  serem amplamente reportadas, as transições em nanoescala ainda não são investigadas em profundidade, visto que para materiais cerâmicos ferroelétricos as transições são dependentes do tamanho de partícula, sendo que abaixo do tamanho crítico, as propriedades ferroelétricas no material se tornam instáveis. Entretanto, é reportado que para nanopartículas de niobato de potássio em torno de 50 nm, a simetria ortorrômbica é mantida à temperatura ambiente, revelando que a transição de fase não se mostrou dependente do tamanho de partícula.<sup>69</sup>

## 2.5. Niobato de potássio aplicado à fotocatalise

A aplicação do  $\text{KNbO}_3$  na fotocatalise têm demonstrado elevada eficiência na degradação oxidativa de corante, em relação aos niobatos alcalinos de sódio e lítio, e até mesmo aos óxidos alcalinos formados pelo tântalo.<sup>54</sup> Sua propriedade ferroelétrica, com uma estrutura não-centro simétrica, de polarização espontânea, age como um campo elétrico interno na separação dos transportadores de cargas, o qual aliado ao tamanho de partícula em nanoescala, se mostra uma vantagem adicional no desempenho da atividade catalítica do material.<sup>54,70,71</sup>

Estudos teóricos envolvendo o  $\text{KNbO}_3$  e o  $\text{NaNbO}_3$  na fotocatalise, indicam que o  $\text{KNbO}_3$  se apresenta mais eficiente em relação ao  $\text{NaNbO}_3$ , devido a presença de buracos e elétrons em maior quantidade no  $\text{KNbO}_3$ , além da mobilidade dos transportadores de cargas ser maior neste material.<sup>52</sup>

Estudos experimentais indicam que a alta atividade fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$  é devido a presença em grande quantidade de centros fotocatalíticos ativos na superfície, além da alta afinidade do corante à superfície do  $\text{KNbO}_3$ .<sup>54</sup> A alta afinidade pela água torna o  $\text{KNbO}_3$  um material higroscópico, devido a alta energia de superfície, refletindo assim na alta sensibilidade às condições ambientais, como humidade, requerendo cuidados em seu armazenamento.<sup>54</sup>

Entretanto, poucos estudos são reportados na literatura para fotodegradação de corantes por niobatos sob diferentes condições, como radiação luminosa, tamanho de partícula, estequiometria e morfologia do catalisador, ou concentração do corante.

## 2.6. Solução sólida $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$

A inserção de potássio na estrutura do niobato de sódio forma uma solução sólida ferroelétrica composta de  $\text{KNbO}_3$  e  $\text{NaNbO}_3$ , comumente denominada de niobato de sódio e potássio abreviada a KNN.

O niobato de sódio e potássio, assim como seus precursores, exhibe transições de fase, sendo três transições principais.<sup>72</sup> A primeira transição ocorre a aproximadamente  $123^\circ\text{C}$ , com mudança de simetria romboédrico para tetragonal.



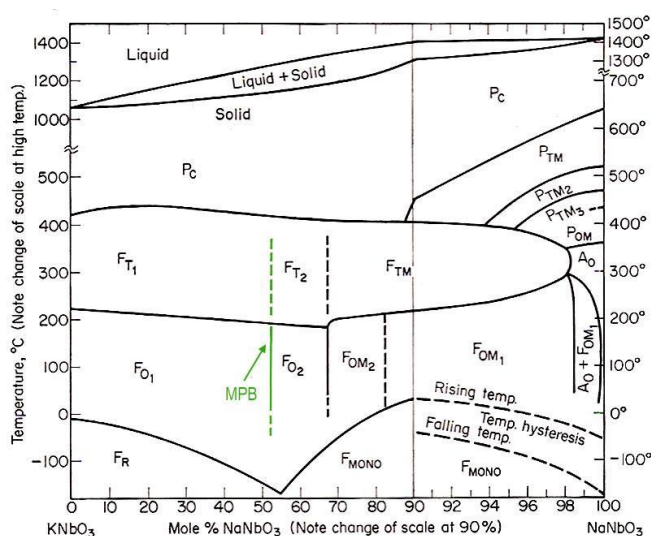
A segunda transição ocorre com a mudança de simetria ortorrômbica para tetragonal a 200°C e a terceira transição para simetria cúbica a 410°C.

Pela teoria de transição de fase polimórfica (PPT), as temperaturas de transição de fase romboédrica-ortorrômbica e transição de fase ortorrômbica-tetragonal ocorrem próximas à temperatura ambiente, como resultado do efeito da dopagem, melhorando as propriedades do material devido a maior possibilidade de estados polarizados.

Por possuir propriedades intrínsecas, estudos envolvendo o niobato de sódio e potássio buscam investigar aspectos como composição, transições de fases, estruturas cristalográficas e sítios estruturais no material. Além disso, por possuir alto coeficiente piezoelétrico de 416 pC/N, este material apresenta propriedades elétricas, transparência óptica, habilidade em armazenamento de energia.<sup>73-79</sup>

Propriedades interessantes podem ser alcançadas quando a composição atinge a proporção de 50% para os cátions alcalinos Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> na estrutura, exibindo contorno de fase morfotrópico.<sup>80</sup> Nesta região, a direção de polarização pode ser facilmente rotacionada por um campo elétrico externo ou *stress*, que leva à alta propriedade piezoelétrica.<sup>81</sup> Na Figura 2.4 está ilustrado o diagrama de fases para a formação da solução sólida de KNbO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub>.

Figura 2.4. Diagrama de fases do sistema de solução sólida KNbO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub>. As siglas F e P mostram que as fases são ferroelétrica e paraelétrica, respectivamente, enquanto que as siglas O, T, M e C subscriptas indicam as simetrias ortorrômbica, tetragonal, monoclínica e cúbica, respectivamente.



Fonte. Da referência 82.

As linhas, sólido e líquido, para o niobato de sódio e potássio, são a 1140°C e 1280°C, respectivamente. A estabilidade da fase é limitada a 1140°C. A baixa temperatura eutética, a 1140°C, e a alta volatilidade dos elementos alcalinos, causa a evaporação desses elementos a uma alta temperatura de sinterização, ocasionando na perda estequiométrica. Portanto, a obtenção do KNN apresenta algumas dificuldades, devido à volatilidade dos metais alcalinos e a obtenção de amostras densas.<sup>83</sup>

Apesar do niobato de sódio e potássio apresentar propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, sua aplicação como semicondutor na fotocatalise continua raro, sendo apenas conhecida as propriedades fotocatalíticas dos precursores niobato de sódio e niobato de potássio.

## 2.7. Fotocatálise heterogênea

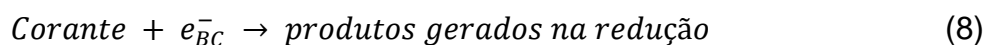
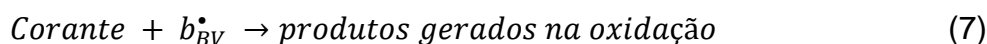
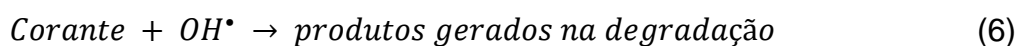
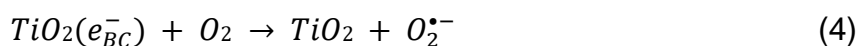
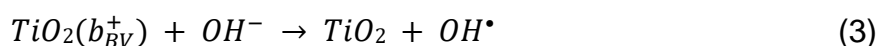
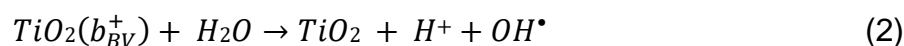
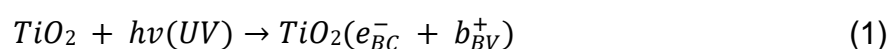
A contaminação ambiental, principalmente de efluentes líquidos, acelerada pelo desenvolvimento industrial, tem sido um dos maiores problemas da humanidade. Dentre os contaminantes destaca-se a presença de metais, metaloides e poluentes inorgânicos, que causam perturbações no equilíbrio ecológico e representam um dos importantes problemas ambientais.<sup>84</sup> Em função da alta eficiência e baixo custo, a degradação fotocatalítica, envolvendo semicondutores, tem sido reconhecida como uma técnica ambientalmente amigável para a remoção de contaminantes recalcitrantes em ambientes aquosos.<sup>85-87</sup>

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando por serem tecnologias limpas e eficientes. Entre os Processos Oxidativos Avançados, a fotocatalise heterogênea tem se mostrado promissora na oxidação/degradação de contaminantes orgânicos, visando o controle ambiental.<sup>84,85,88</sup> A técnica consiste basicamente de um semicondutor irradiado por uma fonte de luz ultravioleta.

O processo fotocatalítico ocorre, quando fótons de energia suficiente irradiam o semicondutor e excitam os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução vacante (BC). O elétron ao ser excitado para a banda de condução deixa buraco na banda de valência. O par elétron ( $e^-$ ) e buraco ( $b^+$ ) são os responsáveis

pelas reações de oxidação e redução. A energia requerida para que o fóton realize esse processo deve ser igual ou maior ao *band gap* do semiconductor.<sup>84,85,87,89,90,91</sup>

No processo de decomposição do contaminante, as cargas formadas a partir da excitação do semiconductor, denominadas como transportadores de cargas, migram pelas bandas semiconductoras e podem reagir com várias espécies químicas na superfície do semiconductor. O processo fotocatalítico pode ser visualizado por meio do mecanismo proposto para a fotocatalise envolvendo o óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), o qual pode ser expresso:



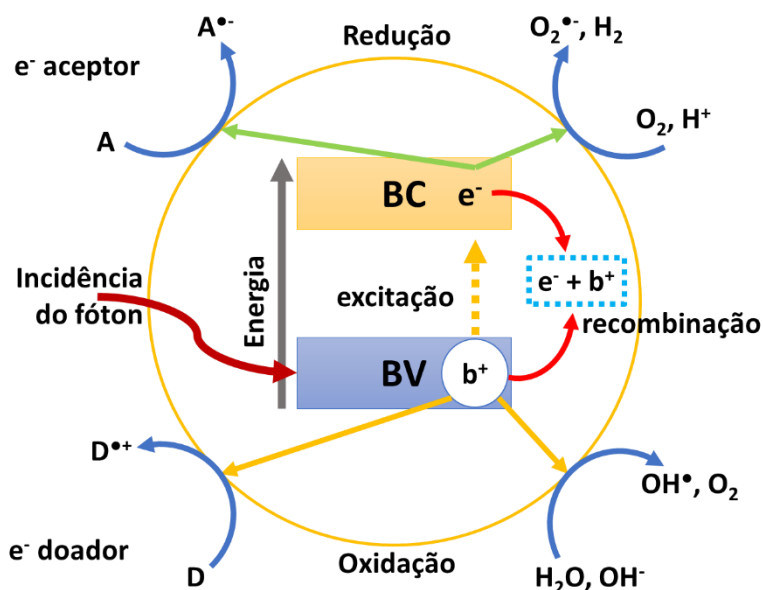
No mecanismo de reação, o óxido de titânio quando irradiado (equação 1), tem seus elétrons da banda de valência excitados para a banda de condução, gerando as cargas positiva e negativa. A carga positiva pode reagir com moléculas de água para a formação de radicais hidroxilas (OH<sup>•</sup>) (equação 2). A mesma reação ocorre na presença de hidroxilas (equação 3), a qual pode ser proveniente da adição de base na solução. A carga negativa reage com o oxigênio molecular dissolvido no meio (equação 4), resultando na formação de radicais superóxidos O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, o qual reage com os íons H<sup>+</sup> para a formação de radicais peróxido HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (equação 5). Essas espécies geradas no processo fotocatalítico, reagem com as espécies de interesse, a fim de degradá-las (equação 6). Entretanto, as cargas positiva e negativa na superfície do fotocatalisador, podem degradar as moléculas de interesse diretamente (equações 7 e 8).

Porém, um segundo processo pode ocorrer, ocasionando na recombinação dos transportadores de cargas e perda da energia adquirida pelo processo radiativo (fotoluminescência).<sup>85,87</sup> As reações fotocatalíticas e o processo de recombinação

dos transportadores de cargas competem entre si e o processo de recombinação é indesejado na fotocatalise.<sup>84</sup> A mobilidade dos transportadores de cargas é dirigida por uma força motriz causada pelo gradiente de concentração, uma vez que estes transportadores são consumidos em reações redox na superfície do semiconductor.<sup>85,92</sup>

A Figura 2.5 mostra, de forma análoga, o mecanismo fotocatalítico visto para o óxido de titânio na forma de esquema. Um acceptor A pode ser reduzido por elétrons da banda de condução ( $e^-_{BC}$ ), se tiver um potencial redox mais positivo do que o  $e^-_{BC}$ , e o doador D pode ser oxidado pelos buracos da banda de valência ( $b^+_{BV}$ ), se tiver um potencial redox mais negativo do que o  $b^+_{BV}$ .<sup>84</sup>

Figura 2.5. Processo fotocatalítico de decomposição de um composto. No processo, com a geração do par elétron/buraco, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do semiconductor, como também a recombinação do par elétron/buraco.



Fonte. Autoria própria.

O radical hidroxila ( $OH^{\bullet}$ ) é a principal espécie gerada na fotocatalise heterogênea, além de ser o segundo mais poderoso agente oxidante depois do gás flúor. O radical hidroxila tem a habilidade de atacar muitas espécies químicas, de natureza tanto orgânica quanto inorgânica e sua reação com compostos orgânicos, geralmente forma produtos de baixa toxicidade e de maior hidrofiliabilidade.<sup>84</sup>

Apesar dos avanços na fotocatalise, alguns fatores afetam a atividade fotocatalítica, como: a área superficial, porosidade, adsorção de poluentes na

superfície do fotocatalisador,<sup>87,88</sup> a eficiência quântica - taxa entre o número de moléculas produzidas na reação fotocatalítica e o número de fótons incidentes, a qual não ultrapassa 10%.<sup>85</sup> A eficiência quântica é influenciada pela recombinação dos transportadores de cargas, que é facilitada devido à presença de defeitos na estrutura do semicondutor, imperfeições no cristal e impurezas.

## 2.8. Método Spray Pirólise

O método de spray pirólise é baseado na pirólise de um aerossol produzido por pulverização ultrassônica.<sup>93-97</sup> Este procedimento permite a elaboração de pós nanoestruturados, homogêneos em composição e em tamanho de partículas, graças a pirólise de um aerossol produzido por pulverização ultrassônica de uma solução precursora, garantindo uma excelente reprodutibilidade.<sup>98-101</sup> Este método pode ser considerado como intermediário entre as técnicas de síntese a partir de uma fase líquida e aquelas em fase vapor, como deposição química em fase vapor (CVD).

A formação do aerossol ocorre quando um feixe de ultrassom é dirigido a uma interface gás-líquida. Forma-se uma fonte de água quente, cuja altura é em função da intensidade acústica. Em seguida é produzido um aerossol resultante das vibrações geradas na superfície do líquido. O comprimento de onda da vibração é principalmente uma função da frequência,  $f$ , de ultrassom e das características do líquido irradiada.<sup>102</sup> O diâmetro médio das gotas (cm) é dado pela relação de Kelvin, expressa na equação 2.

$$D = (\pi t / 4 \delta f^2)^{1/3} \quad (9)$$

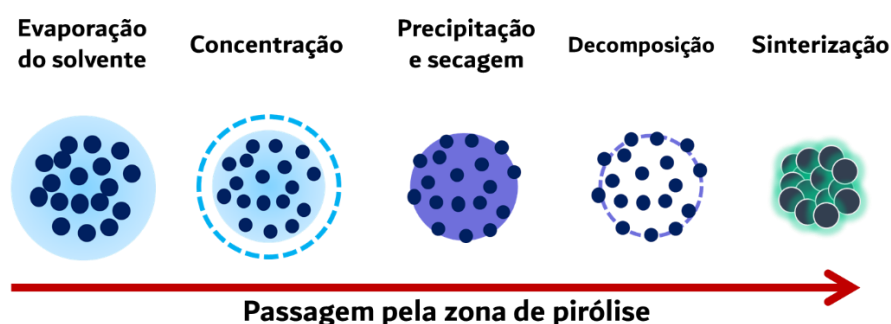
Onde  $t$ : tensão superficial da solução ( $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ );  $\delta$ : densidade da solução ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ );  $f$ : frequência ultrassônica (Hertz).

O tamanho médio das gotículas é inversamente proporcional à frequência ultrassônica na potência  $-2/3$ . A concentração da solução deve manter-se homogênea no recipiente de pulverização. Este último pode ser submetido a aquecimento, a partir da vibração prolongada da cerâmica estendida durante a síntese. É essencial evitar o sobreaquecimento da solução inicial, que poderá levar à

evaporação parcial do solvente e de uma alteração na viscosidade da solução. Nesse sentido, um sistema de refrigeração é necessário.

A névoa é conduzida por um gás de arraste para a zona de pirólise. No processo de pirólise, a sequência de gotas sofre transformação físico-química. A alta temperatura provoca inicialmente a evaporação do solvente e leva o sistema perturbado a evoluir para um novo estado de equilíbrio termodinâmico, pela precipitação das espécies solúveis. Os precipitados se decompõem em seguida a óxidos metálicos, sendo o grau de oxidação uma função da temperatura do forno. A Figura 2.6 resume a sequência de transformações que ocorrem durante a síntese por pirólise.

Figura 2.6. Etapas do processo de Pirólise.



Fonte. Autoria própria.

Apesar da solução sólida de niobato de sódio e potássio ser amplamente reportado na literatura, sua síntese pelo método de spray pirólise até agora não havia sido reportado. Desse modo, busca-se pela – **primeira vez** – a síntese do niobato de sódio e potássio pelo método de spray pirólise, para a aplicação – **inédita** – das composições de interesse em ensaios catalíticos foto-assistidos por luz ultravioleta na descoloração de soluções de corantes.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivos Gerais

Os objetivos deste trabalho consistem na avaliação do método de spray pirólise na obtenção de pós monofásicos nano-estruturados de niobatos de sódio e potássio, com estequiometria  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , e a investigação das propriedades fotocatalíticas associada à morfologia e modificação estrutural das partículas.

#### 3.2. Objetivos Específicos

O primeiro conjunto de objetivos específicos, para a síntese de pós monofásicos nanoestruturados, compreende:

- Determinar os parâmetros cristalográficos pelo método de Rietveld e, a partir dos dados cristalográficos, obter a célula unitária dos niobatos.
- Caracterização das ligações químicas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.
- Análise do tamanho e morfologia de partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Determinação do *gap* óptico dos pós sintetizados por espectroscopia no UV-Vis.

O segundo conjunto de objetivos é focado na análise do potencial fotocatalítico das partículas de niobatos:

- Investigar o potencial fotocatalítico das nanopartículas de niobatos de sódio e potássio na degradação dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, como moléculas testes e modelos de contaminantes orgânicos;
- Investigar a atividade fotocatalítica e degradação de mistura binária de corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, como aproximação de modelos reais de contaminação;

- Investigar o potencial fotocatalítico pela mistura de catalisadores com diferentes composições, na degradação de mistura de corantes, Basic Blue 41 e Rodamina 6G;



#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o método de spray pirólise para obtenção de pós monofásicos nano-estruturados com tamanho de cristalito nanométrico e partículas esféricas. A técnica de pirólise apresenta a vantagem de obtenção de pós "brutos", sem que haja necessidade de tratamentos térmicos para remoção de resíduos. Esta vantagem significativa permite um perfeito controle da microestrutura do pó, diretamente a partir dos parâmetros experimentais de pirólise.

A relação de reagentes utilizados na síntese das partículas e nos ensaios fotocatalíticos e eletrofocatalíticos está listada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Relação de reagentes de partida utilizados na preparação da solução precursora.

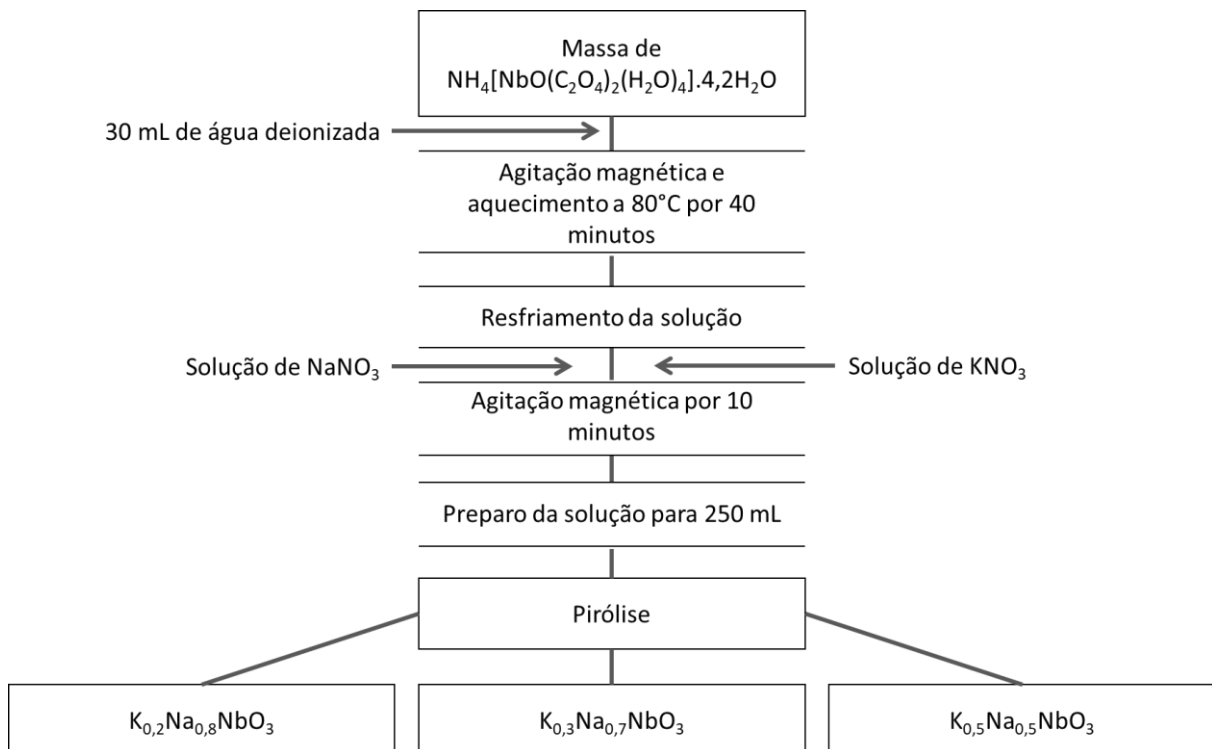
Reagentes	Fórmula química	Fonte	Pureza (%)	Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )
Nitrato de sódio	NaNO <sub>3</sub>	CINÉTICA	99,0	84,99
Nitrato de Potássio	KNO <sub>3</sub>	VETEC	99,0	101,10
Complexo amoniacal de nióbio	NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]. 4,2H <sub>2</sub> O	CBMM	97,0	450,70
Acetilacetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	VETEC	99,0	100,20
Polietilenoglicol	H(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH	VETEC	99,0	6000
Basic Blue 41	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	SIGMA-ALDRICH	40,0	482,57
Rodamina 6G	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	SIGMA-ALDRICH	99,0	479,01
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CINÉTICA	95,0	58,08
Álcool isopropílico	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	CINÉTICA	95,0	60,10

#### 4.1. Síntese dos pós de niobatos de sódio e potássio

Os pós de niobatos de sódio e potássio foram sintetizados nas seguintes estequiometrias:  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . O método de preparação da solução precursora baseou-se na solubilização de sais nitratos dos metais alcalinos, sódio e potássio, e do sal complexo de nióbio nas proporções estequiométricas para cada composição.

O sal complexo de nióbio,  $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 4,2H_2O$ , foi dissolvido em 30 mL de água deionizada, mantido em agitação magnética e aquecimento a  $80^\circ C$  por 40 minutos. Após completa dissolução do sal complexo, o sistema foi resfriado e os nitratos de sódio e de potássio são dissolvidos previamente em água deionizada e transferidos quantitativamente para a solução contendo o complexo de nióbio. O sistema foi mantido em agitação por 10 minutos e posteriormente, foi transferido quantitativamente para um balão de 250 mL, onde foi preparada a solução precursora, suficiente para uma síntese de 8 horas, a qual foi transferida para o vaso de ultrassom. O procedimento experimental encontra-se ilustrado na Figura 4.1.

Figura 4.1. Fluxograma experimental do preparo das soluções precursoras.



A Tabela 4.2 lista os parâmetros utilizados para a preparação das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , pelo método de spray pirólise, variando-se a concentração da solução precursora, a temperatura e a velocidade do fluxo do gás de arraste.

Tabela 4.2. Relação das composições sintetizadas em função da concentração da solução precursora, temperatura e fluxo de gás de arraste.

Experimento	Composição	Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Fluxo (L min <sup>-1</sup> )
1	$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	25	600	3
2	$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	25	600	5
3	$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	25	700	3
4	$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	25	700	5
5	$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	25	600	3
6	$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	25	600	5
7	$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	25	700	3
8	$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	25	700	5
9	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	25	600	3
10	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	25	600	5
11	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	25	700	3
12	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	25	700	5
13	$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	50	700	5
14	$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	50	700	5
15	$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	50	700	5

A preparação dos pós de niobato de sódio e potássio foi dividida em três etapas: atomização da solução precursora, arraste da solução atomizada e transformações Físico-Químicas.

#### 4.1.1. Primeira Etapa: Formação de aerossol

Uma cerâmica piezoelétrica, localizada na base do vaso de atomização, contendo a solução dos precursores, foi energizada por um gerador de frequência de 1,7 MHz, gerando alta vibração na pastilha, resultando na atomização da solução. O aquecimento gerado no processo foi amenizado pelo sistema de resfriamento no vaso de atomização pela circulação de água.

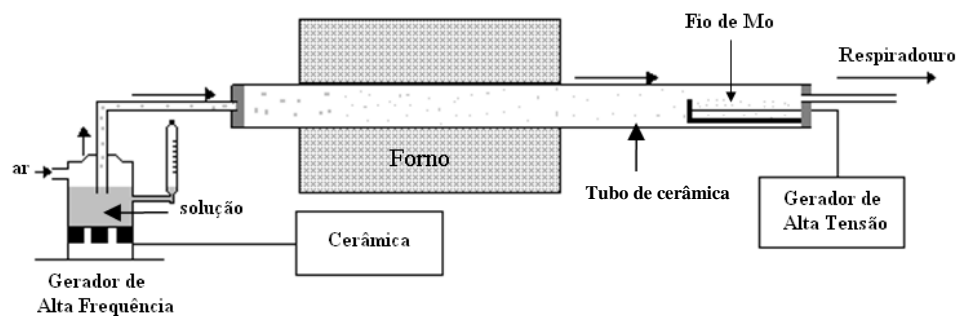
#### 4.1.2. Segunda Etapa: Arraste da solução pulverizada

O aerossol, uma vez gerado, foi transportado pelo fluxo de gás de arraste para a zona de pirólise. O fluxo de ar foi injetado no sistema pelo bombeamento de ar por uma bomba própria, ajustado conforme o desejado. Neste trabalho foram investigados dois fluxos de gás, a  $3 \text{ L min}^{-1}$  e a  $5 \text{ L min}^{-1}$ , para o arraste do aerossol.

#### 4.1.3. Terceira Etapa: Transformações Físico-Químicas

A síntese dos pós de niobatos, por spray pirólise, foi realizada nas temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ . Os pós formados no processo foram recuperados por meio de um filtro eletrostático, acoplado no final do tubo de cerâmica. Este filtro é constituído por um fio de molibdênio, usado sob alta tensão (cerca de 10 kV), fixado num coletor de aço inoxidável (50 cm de comprimento / 5 cm de diâmetro interno). O tubo de cerâmica, entre o forno e o filtro eletrostático, foi aquecido à  $100^\circ\text{C}$ , aproximadamente, por uma resistência, a fim de evitar a condensação de água no filtro coletor. A Figura 4.2 mostra o esquema da montagem experimental.

Figura 4.2. Esquema da montagem experimental



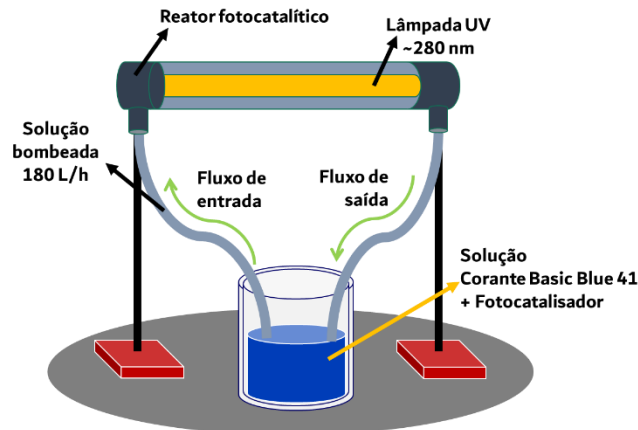
Fonte. Autoria própria.

#### 4.2. Análise do potencial Fotocatalítico

A investigação do potencial fotocatalítico dos sistemas de niobato de sódio e potássio foi realizada em um reator equipado com uma lâmpada UV, de baixa potência (15 W), com um comprimento de onda de aproximadamente 280 nm e como fonte de radiação. O reator contém uma bomba de água de baixa potência (5 W), a qual

mantém um fluxo de  $180 \text{ L h}^{-1}$  da solução em contato com a lâmpada. Todo o sistema foi isolado de qualquer interferência externa, no que concerne à radiação luminosa. O sistema é ilustrado na Figura 4.3.

Figura 4.3. Esquema do reator fotocatalítico



Fonte. Autoria própria.

Os testes fotocatalíticos consistiram em três processos:

- 1 O primeiro processo foi realizado através da circulação da solução do corante pelo reator sem a presença da radiação UV.
- 2 O segundo processo foi realizado através da circulação da solução do corante pelo reator na presença da radiação UV. Este processo é denominado de Fotólise, e foi realizado no intervalo de tempo de 4 horas, retirando-se alíquotas de 5 mL em períodos de 15 minutos na primeira hora e alíquotas periódicas de 30 minutos nas horas posteriores. Em caso de mudança de pH, a solução do corante foi ajustada no início ao pH desejado e o processo de fotólise foi realizado.
- 3 O terceiro processo foi realizado através da circulação da solução do corante pelo reator, juntamente com o fotocatalisador, na presença da radiação UV. Este processo é denominado de Fotocatálise e foi realizado por um período de 5 horas, sendo 1 hora para estabelecimento do equilíbrio de adsorção e dessorção corante/fotocatalisador na ausência de radiação UV, e 4 horas para realização do teste sob radiação UV, retirando-se alíquotas (5 mL) periódicas

de 15 minutos na primeira hora e alíquotas periódicas de 30 minutos nas horas posteriores.

O conjunto de catalisadores utilizados nos ensaios fotocatalíticos consistiu nos niobatos de sódio e potássio com estequiometria  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtidos nas condições experimentais de temperatura a  $700^\circ\text{C}$ , com fluxo de ar de arraste de  $5\text{ L min}^{-1}$ , a partir da solução precursora na concentração de  $50\text{ mmol L}^{-1}$ .

O primeiro conjunto de testes fotocatalíticos consistiram na investigação da atividade fotocatalítica na descoloração do corante Basic Blue 41. Nos testes fotocatalíticos foram utilizadas soluções do corante Basic Blue 41 na concentração de  $26\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ . Inicialmente foi avaliada a influência da concentração de fotocatalisador na atividade fotocatalítica variando-se a quantidade entre  $50\text{ mg} \leq m \leq 500\text{ mg}$ , em meio neutro, utilizando o fotocatalisador  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ . Com a determinação da concentração ótima do fotocatalisador como sendo de  $100\text{ mg L}^{-1}$ , os testes fotocatalíticos envolvendo as composições  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  foram realizados nessa mesma condição.

O segundo conjunto de testes fotocatalíticos consistiu na avaliação da atividade fotocatalítica em pH ácido e básico. Os testes fotocatalíticos foram realizados na concentração ótima de fotocatalisador em pH 3,0 e 10,0. O pH inicial da solução foi ajustado pela adição da solução de  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de potássio (KOH), para pH básico, e da solução de  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), para pH ácido.

O terceiro conjunto de testes fotocatalíticos compreendeu a descoloração de uma mistura binária de corantes em meio básico (pH 10,0). Nos testes foi utilizada uma solução contendo os corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, a fim de obter uma solução final de 1 L da mistura com concentrações de  $26\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  e  $10,4\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  dos corantes, respectivamente. Além disso, foram realizados testes fotocatalíticos envolvendo o corante Rodamina 6G em pH 10,0, como meio comparativo da descoloração da mistura de corantes. Os testes foram realizados utilizando uma solução do corante Rodamina 6G na concentração de  $10,4\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ .

O quarto conjunto de testes fotocatalíticos consistiu na junção de dois fotocatalisadores de estequiometria diferente na descoloração da mistura de corantes, Basic Blue 41 e Rodamina 6G. A avaliação da atividade fotocatalítica de

fotocatalisadores mistos foi realizada em meio básico (pH 10,0) na proporção de 50% em quantidade de fotocatalisador, a fim de obter uma quantidade final de 100 mg, para os seguintes sistemas:

- $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  |  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ ;
- $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  |  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ ;
- $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  |  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

O uso do corante serve como indicador visual para o processo de fotocatalise por meio de sua descoloração, o qual foi acompanhado por meio da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, medindo-se no comprimento de onda característico do corante. O decaimento relativo da absorbância foi investigado por meio da relação  $C_t/C_0$  e a eficiência fotocatalítica ( $\xi$ ) foi calculada a partir da equação (10):

$$\xi = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \approx \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (10)$$

onde  $A_0$  e  $A_t$  são as absorbâncias inicial e no tempo de reação  $t$ , enquanto  $C_0$  e  $C_t$  são as concentrações inicial e no tempo de reação  $t$  do corante, respectivamente.

### 4.3. Métodos de caracterização

A caracterização dos pós de  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  foi realizada pelas técnicas:

- Difração de raios X;
- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR);
- Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis);
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O acompanhamento do processo fotocatalítico de descoloração do corante e determinação do band gap dos niobatos de sódio e potássio foram realizados por meio da técnica:

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

### 4.3.1. Difração de raios X

A análise estrutural dos pós obtidos foi realizada através da técnica de difração de raios X. O processo de difração segue a Lei de Bragg (equação 11):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (11)$$

sendo  $n$  a ordem de difração e apresenta um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $d$  é a distância interplanar (entre os planos hkl) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg relacionado à incidência do feixe.

Neste trabalho, as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  foram caracterizadas por difração de raios X, utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000), com radiação  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite, operando a 40kV e 30mA, no intervalo de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  em  $2\theta$ , com tempo de varredura de  $1,00^\circ/\text{min}$ , passos de  $0,02^\circ$  e tempo por passo igual a 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de  $1,00^\circ$  e a fenda de recebimento de 0,30 mm.

### 4.3.2. Cálculo do tamanho médio de cristalito

A partir da equação de Scherrer, equação 12, foi obtido o tamanho médio de cristalito para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (12)$$

onde  $\beta$  é a largura meia altura do pico corrigida,  $\theta$  é o ângulo correspondente à difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do Cu ( $1,5406 \text{ \AA}$ ),  $\kappa$  é a constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas,  $D$  é o tamanho médio de cristalito.

Os tamanhos médios de cristalito das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  foram calculados pelo *software* Jade 8.0, considerando as linhas de difração maior que 30%. A largura instrumental foi corrigida por meio da subtração da largura à meia altura da amostra padrão de  $SiO_2$ .



### 4.3.3. Método de Rietveld

O refinamento estrutural das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , foi realizado pelo método de Rietveld utilizando o programa *FullProf* como principal ferramenta no refinamento. No refinamento, o conjunto de parâmetros variáveis foi calculado e refinado em relação aos dados fornecidos pelo difratograma experimental, sendo eles, o fator de escala, a linha de base (background), o perfil de pico, os parâmetros de rede, as posições atômicas e o fator de estrutura. A Tabela 4.3 lista os principais parâmetros utilizados no refinamento.

Tabela 4.3. Parâmetros instrumentais e de entrada no programa *FullProf*.

Dados instrumentais	
Temperatura (°C)	20
Comprimento de onda [CuK $\alpha$ ] (Å)	1,5418
Monocromador	Grafite
Região de medida (°)	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
Passo (° 2 $\theta$ )	0,02
Tempo de integração (s)	1,20
Dados do refinamento pelo método de Rietveld	
Programa	<i>FULLPROF</i>
Função para o nível de <i>background</i>	Polinomial – ordem 5
Função para formato de pico ( $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$ )	<i>Pseudo-Voigt</i>

Os dados obtidos, a partir do refinamento dos parâmetros estruturais, foram utilizados no programa *Diamond*. O *software* possibilita a identificação de inúmeras características intrínsecas, como por exemplo, estrutura dos sítios cristalográficos, distâncias interatômicas e ângulos das ligações oxigênio e metais de transição nos sítios octaédricos.

#### 4.3.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Neste trabalho a análise por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de KBr e célula com janela de KBr para medidas de amostras líquidas, sendo as medidas realizadas no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$  e 100 scans. As amostras foram preparadas através da diluição em KBr na proporção de 1:100 e prensadas a 80 kPa.

#### 4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural das composições  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$  e  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Carls Zeiss modelo EVO LS15.

As amostras foram suspensas em álcool isopropílico por ultrassom num período de 30 minutos, do qual uma gota foi depositada em uma lamínula de vidro e deixada secar à temperatura ambiente.

Para a análise, a lamínula foi aderida a uma fita condutora de carbono dupla face disposta no *stub* (porta amostra). As amostras tiveram sua superfície metalizada por uma fina camada de ouro, utilizando o *Sputtering* da marca Quorum modelo Q 150R ES. As medidas foram realizadas utilizando um detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

#### 4.3.6. Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

O acompanhamento do processo de oxidação via fotocatalise e a determinação do *band gap* dos materiais sintetizados por spray pirólise, foram realizados utilizando o espectrofotômetro Varian modelo Cary 50. As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo, caminho óptico de 1 cm, em velocidade média, no intervalo de 200 a 1100 nm.

As alíquotas provenientes dos testes fotocatalíticos foram previamente centrifugadas por um período de 15 minutos a 3000 rpm, antes da realização das medidas no ultravioleta-visível.

A obtenção dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível para estimativa do *band gap*, dos sistemas de niobatos de sódio e potássio, consistiu no preparo de uma suspensão de óxido em solução de ácido fosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na concentração de 10 μmol L<sup>-1</sup>, de modo a obter uma suspensão final na concentração de 0,04 mg mL<sup>-1</sup>.

A partir dos espectros de absorbância foi possível estimar o *band gap*, por meio da extrapolação da curva obtida pela interpolação [(E<sub>f</sub>.α)<sup>2</sup>] no eixo das coordenadas e a energia do fóton (E<sub>f</sub>) no eixo das abscissas.<sup>103</sup> O coeficiente de absorvidade molar, α, foi determinado pela lei de Lambert-Beer (equação 12).

$$A = \alpha l c \quad (12)$$

Onde A é a absorbância, α é a absorvidade molar, l é o caminho óptico (1 cm) e c a concentração da amostra.

A energia do fóton foi determinada a partir da equação 13.

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (13)$$

Onde E<sub>f</sub> é a energia do fóton, h é a constante de Plank (4,135x10<sup>-15</sup> eV.s), c é a velocidade da luz no vácuo (3,0x10<sup>8</sup> m.s<sup>-1</sup>) e λ é o comprimento de onda em nanômetros.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção será apresentado os resultados obtidos da síntese das composições de niobato de sódio e potássio, divididos em duas etapas:

1. Caracterização das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ ,  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas a partir das concentrações das soluções precursoras de 25 mmol L<sup>-1</sup> e 50 mmol L<sup>-1</sup> nas temperaturas de 600°C e 700°C e fluxos de ar de 3 e 5 L min<sup>-1</sup>.
2. Avaliação da atividade fotocatalítica dos niobatos  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , em função dos parâmetros experimentais: variação de massa do catalisador, pH da solução e tipo de corante.

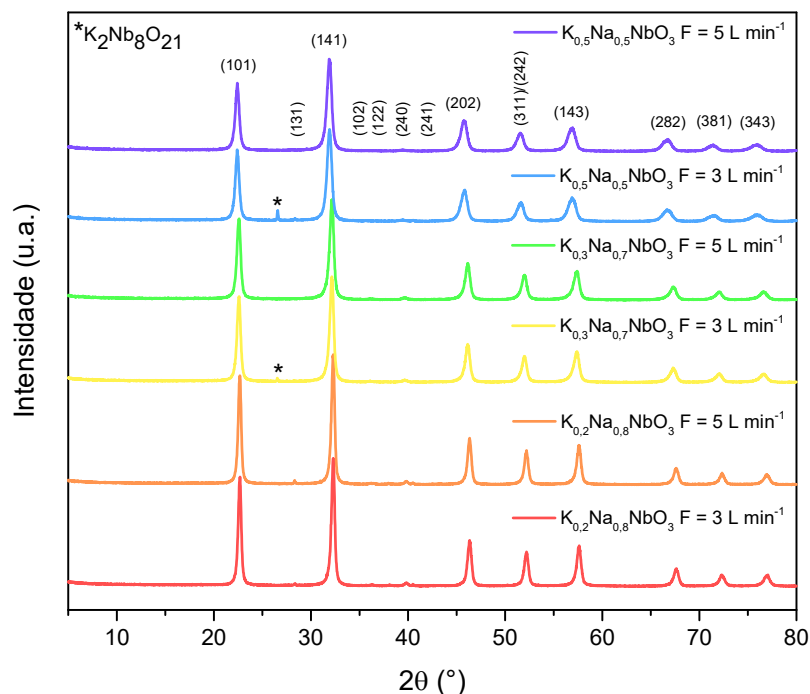
### 5.1. Caracterização estrutural e análise das ligações químicas das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas pelo método de spray pirólise.

#### 5.1.1. Caracterização estrutural por difração de raios X das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas pelo método de spray pirólise com variação dos parâmetros de síntese.

As composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  foram sintetizadas variando-se a concentração da solução precursora de 25 e 50 mmol L<sup>-1</sup>, nas temperaturas de 600°C e 700°C e com fluxo de gás de arraste de 3 e 5 L min<sup>-1</sup>.

Os pós obtidos pelo método de spray pirólise na temperatura de 600°C foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X e os difratogramas obtidos para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  são mostrados na Figura 5.1.

Figura 5.1. Difratogramas de raios X das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  a partir da solução precursora na concentração  $25\text{ mmol L}^{-1}$  e fluxo de ar de 3 e  $5\text{ L min}^{-1}$ .



De acordo com a Figura 5.1, as amostras obtidas na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  apresentam o mesmo padrão de difração para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , indicando a formação da fase  $NaNbO_3$ , caracterizada como estrutura do tipo perovskita de simetria ortorrômbica com grupo espacial  $Pbma$  ( $n^\circ 57$ ) de acordo com a ficha JCPDS 33-1270.

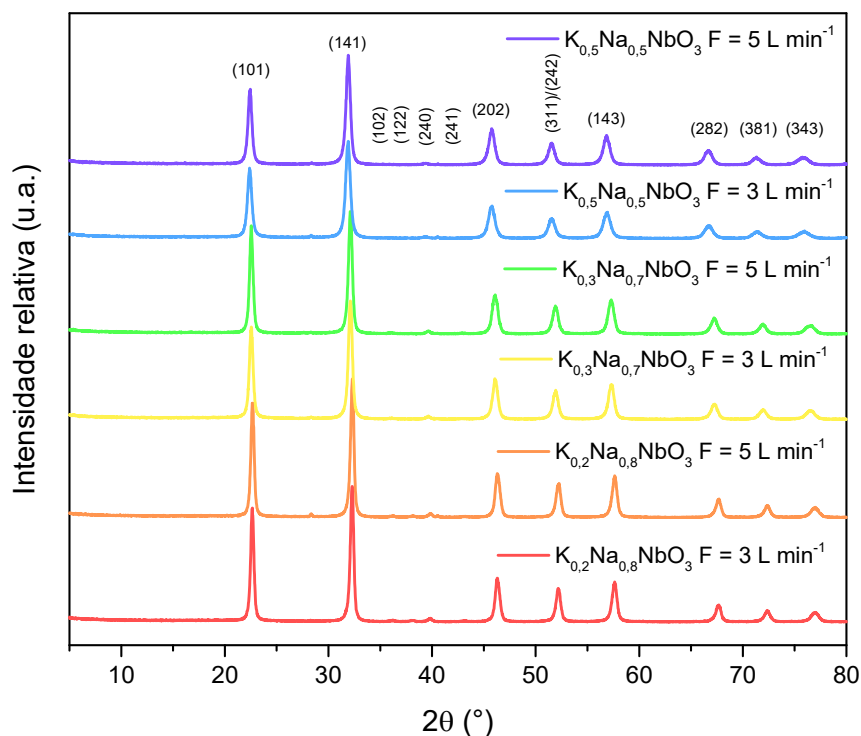
É observado nos difratogramas um deslocamento das linhas de difração para menor ângulo em  $2\theta$ , acompanhado da diminuição de intensidade das linhas de difração relacionadas aos planos  $hkl$  (101) e (141), conforme o ambiente químico é alterado pelo aumento da concentração de potássio na estrutura. No entanto, nas amostras  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidos com fluxo de ar de  $3\text{ L min}^{-1}$ , é possível observar o surgimento de uma linha de difração em  $26,5^\circ$  em  $2\theta$ , a qual não é pertencente à fase niobato de sódio. Isto pode estar associado com a formação de uma fase de estequiometria diferente da fase niobato de sódio e potássio. De acordo com a literatura, o surgimento de fase secundária na formação do niobato de sódio e potássio é atribuído à formação da estequiometria  $K_2Nb_8O_{21}$ .<sup>104,105</sup>

O surgimento ou aumento da intensidade da linha de difração, referente à fase secundária, é proveniente do tempo de pirólise, no qual a partícula é submetida.

Comparando-se os fluxos de síntese, o tempo de residência da partícula é maior a fluxo de 3 L min<sup>-1</sup>, o qual favorece a nucleação da partícula com o crescimento do cristalito.<sup>106-109</sup> Assim, em fluxo de 5 L min<sup>-1</sup>, o tempo de residência é diminuído, favorecendo a formação da fase principal de niobato de sódio e potássio.

A caracterização estrutural das amostras obtidas na temperatura de 700°C, para as composições K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> e K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>, são mostrados na Figura 5.2.

Figura 5.2. Difratogramas de raios X das composições K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> e K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de 700°C a partir da solução precursora na concentração 25 mmol L<sup>-1</sup> e fluxo de ar de 3 e 5 L min<sup>-1</sup>.



As amostras obtidas na temperatura de pirólise a 700°C mostram a formação da fase niobato de sódio de simetria ortorrômbica e grupo espacial Pnma (n°57), conforme atribuída para as amostras obtidas na temperatura de 600°C.

O perfil das linhas de difração apresenta as mesmas características observadas para as amostras obtidas a 600°C, sendo notado pequenos deslocamentos para menor ângulo em 2θ e diminuição das intensidades das linhas de difração (101) e (141), conforme a concentração de íons potássio é aumentada estequiometricamente.

No entanto, a formação de fase secundária vista para as composições a 600°C não é observada nos difratogramas das amostras obtidas a 700°C. Além disso, a cristalinidade da fase é favorecida com o aumento da temperatura de 600°C para 700°C, resultando num pequeno aumento das intensidades das linhas de difração. Nesta temperatura, os fluxos de síntese não apresentaram influência significativa na formação da fase niobato de sódio e potássio.

A partir dos difratogramas obtidos para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  sintetizados nas temperaturas de 600°C e 700°C e nos fluxos de síntese de 3 L min<sup>-1</sup> e 5 L min<sup>-1</sup>, foram determinados os tamanhos médios de cristalito pelo software Jade 8, considerando as linhas de difração maiores que 30%. Os tamanhos médios de cristalitos das amostras encontram-se listados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Tamanho médio de cristalito das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas nas temperaturas de 600°C e 700°C, nos fluxos de ar de 3 L min<sup>-1</sup> e 5 L min<sup>-1</sup>, a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L<sup>-1</sup>.

Composição	Temperatura (°C)	Fluxo de ar (L min <sup>-1</sup> )	Tamanho médio de cristalito (nm)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	600	3	10,0
		5	11,0
	700	3	11,0
		5	10,0
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	600	3	8,0
		5	8,0
	700	3	9,0
		5	9,0
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	600	3	7,0
		5	7,0
	700	3	7,0
		5	8,0

De acordo com os resultados obtidos dos tamanhos médios de cristalito, listados na Tabela 5.1, o método de spray pirólise mostra-se bastante reprodutivo na obtenção de cristalitos nanométricos com faixas de tamanhos bem próximas entre si,

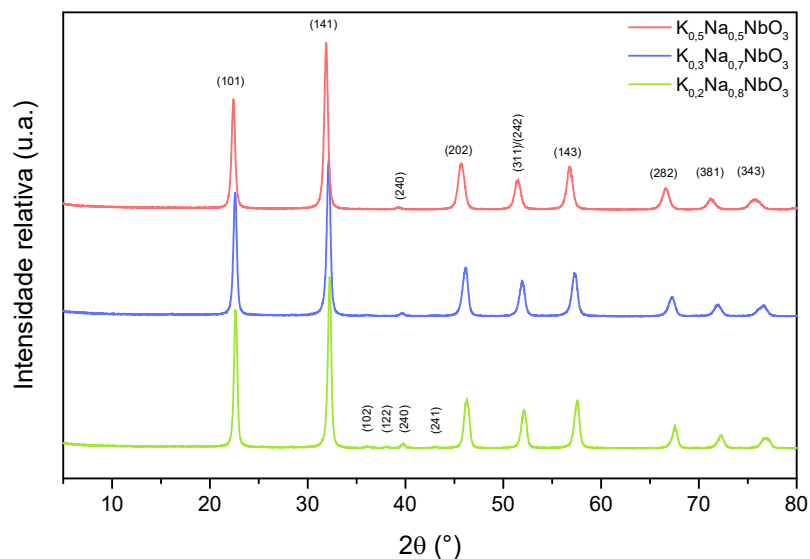
de acordo com os parâmetros experimentais. Isso contribui para a obtenção de materiais homogêneos em tamanho de cristalitos.

Conforme observado nos difratogramas, a diminuição das intensidades das linhas de difração com a inserção e aumento da concentração de íons potássio na estrutura, contribui para a diminuição do tamanho médio de cristalitos. Portanto, essa tendência observada nas amostras fornece indícios da ocupação dos átomos de potássio nos sítios relativos aos átomos de sódio e formação das estequiometrias de niobatos de sódio e potássio propostas. No entanto, uma análise mais detalhada, pelo refinamento estrutural, é necessária para a confirmação da formação das fases nas estequiometrias  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

A caracterização estrutural por difração de raios X das composições de  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L<sup>-1</sup>, indicaram pela análise da influência dos parâmetros experimentais de temperatura e fluxo de síntese, pequenas variações na obtenção da fase  $NaNbO_3$ , apresentando um aumento da cristalinidade e do tamanho de cristalito na temperatura de 700°C. No entanto, devido o rendimento de pó formado aumentar em função do aumento do fluxo de síntese, é obtido um rendimento de aproximadamente 50 mg para o fluxo de 3 L min<sup>-1</sup> e um rendimento de 150 mg de material para o fluxo de 5 L min<sup>-1</sup>, em um período de síntese de 8 horas. Aliado a esses fatores, foi estabelecido, como melhor condição experimental, a temperatura de 700°C e fluxo de 5 L min<sup>-1</sup> para a formação da fase  $NaNbO_3$  e obtenção de um maior rendimento experimental. Assim, depois de otimizado os parâmetros de temperatura e fluxo de ar, foi investigado a influência da concentração da solução precursora na formação da fase  $NaNbO_3$ . Os padrões de difração obtidos para as amostras  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , a partir da solução precursora na concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup>, na temperatura de 700°C e fluxo de síntese de 5 L min<sup>-1</sup>, são mostrados na Figura 5.3.



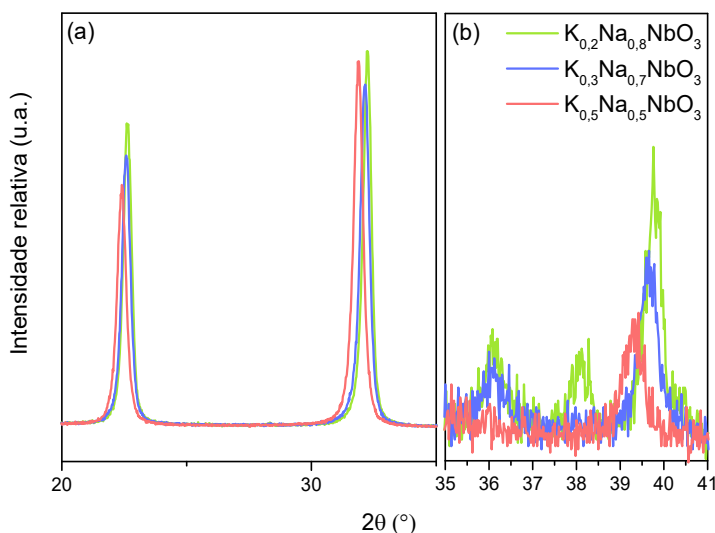
Figura 5.3. Difratogramas de raios X das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtidas a partir da solução precursora na concentração de  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ , na temperatura de  $700^\circ\text{C}$  e fluxo de síntese de  $5 \text{ L min}^{-1}$ .



As composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas a partir da solução precursora na concentração de  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  indicam a formação da fase  $NaNbO_3$ , sem a formação de fase secundária. As composições foram caracterizadas como estruturas perovskita de simetria ortorrômbica com grupo espacial  $Pbma$  ( $n^\circ 57$ ) a partir da ficha JCPDS 33-1270.

Assim, como observado para os pós sintetizados na concentração de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ , os difratogramas das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidos na nova concentração, apresentam um deslocamento das linhas de difração relacionadas aos planos (101) e (141), na região entre  $20^\circ$  e  $35^\circ$  em  $2\theta$ , para menor ângulo, acompanhado de uma diminuição da intensidade relativa, com o aumento da concentração de potássio. Além disso, na região entre  $35^\circ$  e  $45^\circ$  em  $2\theta$  é observado a diminuição de intensidade das linhas de difração relacionada aos planos (102), (122) e (241). O deslocamento pode ser visualizado pela ampliação das duas regiões, mostradas na Figura 5.4.

Figura 5.4. (a) Ampliação da região entre 20° e 35° em 2θ. (b) Ampliação da região entre 35 e 45° em 2θ.



O deslocamento das linhas de difração observado para as amostras obtidas nas duas concentrações (25 e 50 mmol L<sup>-1</sup>), está relacionado com o aumento da concentração de íons potássio, o qual leva a uma expansão da estrutura devido a diferença de raios iônicos entre os metais alcalinos, além de indicar certo grau de microdeformação de rede.<sup>110</sup> O raio iônico do K<sup>+</sup> é aproximadamente 1,64 Å, comparado ao raio iônico do Na<sup>+</sup> de 1,39 Å.<sup>111</sup> Outro indicativo, relacionado a influência de potássio na estrutura é visto pela diminuição das linhas de difração na região entre 35° e 41° em 2θ, associado ao aumento da presença de íons K<sup>+</sup>. Neste sentido, o desaparecimento das linhas de difração na região 2θ entre 35° e 41° pode estar relacionado com o aumento da fase KNbO<sub>3</sub> na estrutura matriz.<sup>112</sup>

A Tabela 5.2 lista os tamanhos médios de cristalitos obtidos a partir dos difratogramas das composições K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> e K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> na concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup>. É observado um tamanho médio de cristalito aproximado de 9 nm para os pós de niobatos analisados, os quais não exibem a mesma tendência decrescente no tamanho de cristalito em função do aumento da concentração de íons K<sup>+</sup>, conforme visto para as amostras obtidas na concentração de 25 mmol L<sup>-1</sup>. O aumento ou diminuição do tamanho de cristalito pode estar relacionado com o mecanismo de transporte de massa, através da rede cristalina e, portanto, pode estar associado com a difusão reticular, devido ao aumento de íons K<sup>+</sup> provocar uma diminuição da energia de ativação de difusão.<sup>11</sup>

Tabela 5.2. Tamanho médio de cristalito das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

Composição	Tamanho médio de cristalito (nm)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	10,0
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	9,0
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	9,0

Além disso, o tamanho médio de cristalito da composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  apresenta um pequeno aumento, quando a concentração da solução precursora aumenta. Entretanto, o tamanho médio de cristalito das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  parece não ser influenciado pela concentração da solução precursora, obtendo-se os mesmos tamanhos, praticamente, para as composições nas duas concentrações de 25 e 50 mmol L<sup>-1</sup>. Portanto, o tamanho nanométrico dos cristalitos podem estar relacionados diretamente com o processo de pirólise, em função da temperatura e tempo de nucleação.<sup>107,109</sup> Desse modo, o processo de nucleação da partícula pelo método de spray pirólise ocorre rapidamente, como resultado do menor tempo de permanência da partícula na zona de pirólise, sendo diretamente influenciado pelo fluxo do gás de arraste. Assim, o fluxo de síntese utilizado, 5 L min<sup>-1</sup>, permitiu a obtenção de nanocristalitos, sendo que o método de spray pirólise exibe ótima reprodutibilidade na formação homogênea de cristalitos.

Apesar das similaridades na formação de cristalitos nanométricos, o aumento da concentração da solução precursora contribuiu diretamente para o aumento do rendimento experimental de sínteses, obtendo-se um rendimento variável entre 250 a 300 mg de material sintetizado por um período de 8 horas de síntese. Desse modo, as condições experimentais de temperatura de pirólise, fluxo de síntese e concentração da solução precursora, se mostram parâmetros importantes na obtenção de material suficiente para aplicação. Portanto, as melhores condições experimentais para a obtenção dos pós de niobatos de sódio e potássio foram: a temperatura de 700°C, a qual permitiu obter os pós de niobatos monofásicos, o fluxo de síntese de 5 L min<sup>-1</sup> e a solução precursora na concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup>, os quais contribuíram para o aumento do rendimento experimental dos pós formados.

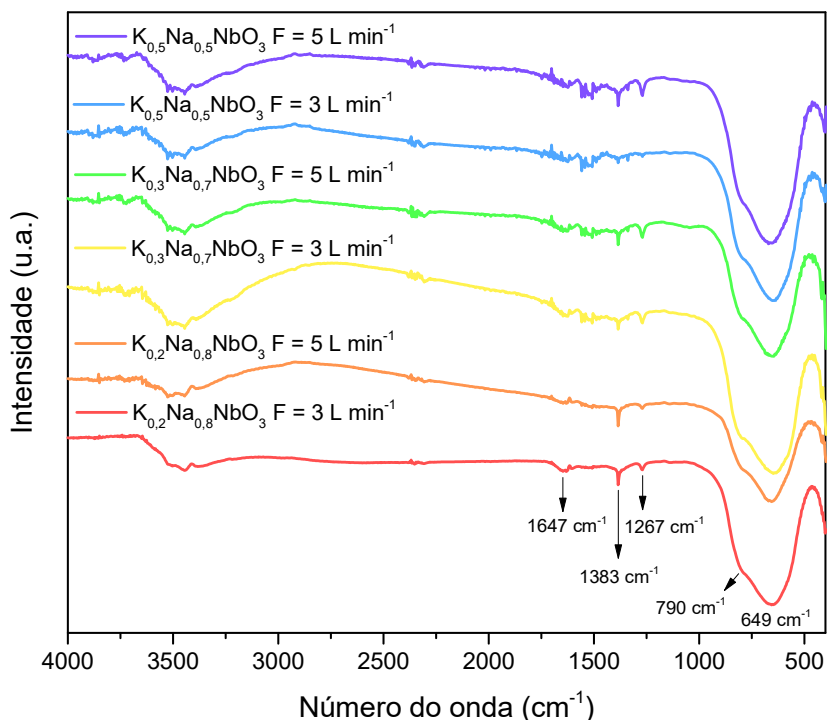
### 5.1.2. Análise das ligações químicas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas pelo método de spray pirólise, com variação dos parâmetros de síntese.

As composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para avaliação das ligações químicas na formação dos niobatos de sódio e potássio pela influência dos parâmetros experimentais de síntese, como temperatura, fluxo do gás de arraste e concentração da solução precursora.

Os espectros dos pós de  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidos na temperatura de 600°C com os fluxos de ar de 3 e 5 L min<sup>-1</sup> e solução precursora na concentração de 25 mmol L<sup>-1</sup>, são mostrados na Figura 5.5.

Os espectros obtidos para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na temperatura de 600°C, apresentam uma banda de maior intensidade, aproximadamente a 649 cm<sup>-1</sup>, relacionada ao modo vibracional do NbO<sub>6</sub> referente a ligação Nb-O-Nb na estrutura perovskita.<sup>114,115</sup> Uma segunda banda associada a banda principal, em aproximadamente 790 cm<sup>-1</sup>, pode ser associada a um alargamento assimétrico da ligação Nb-O do octaedro, ocasionado pela presença de K<sup>+</sup>.<sup>115</sup> Também são observadas três bandas, de pequena intensidade entre 1260 e 1650 cm<sup>-1</sup>; a primeira em 1267 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo vibracional do grupamento C=O,<sup>114,115</sup> a segunda, centrada em 1386 cm<sup>-1</sup>, é relativa ao estiramento simétrico da ligação N-O e a terceira, em 1630 cm<sup>-1</sup>, é associada à deformação do grupo OH. A presença das ligações C=O, N-O e OH são provenientes da decomposição dos reagentes e da evaporação do solvente, utilizados no preparo da solução precursora. Os gases formados no processo de pirólise, podem ficar adsorvidos na superfície do material. Por fim, uma banda na região em 3500 cm<sup>-1</sup> está relacionada com a adsorção de hidroxilas, na superfície do niobato.<sup>114,115</sup>

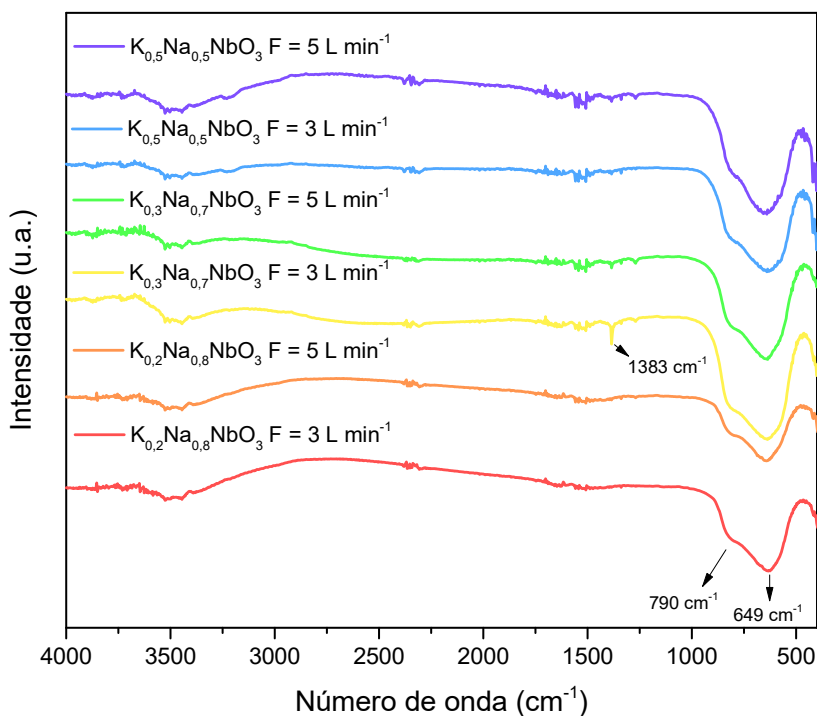
Figura 5.5. Espectros de absorção no infravermelho para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtidas na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  e nos fluxos de 3 e 5  $\text{L min}^{-1}$ , a partir da solução precursora na concentração de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ .



O efeito do aumento da temperatura, na formação das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , foi investigado para os pós obtidos na temperatura de  $700^\circ\text{C}$  e nos fluxos de síntese de 3 e 5  $\text{L min}^{-1}$ , a partir da solução precursora na concentração de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os espectros dos pós de  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidos na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , são mostrados na Figura 5.6.

De acordo com a Figura 5.6 é observado o mesmo perfil de bandas na região entre 1000 e  $400 \text{ cm}^{-1}$ , visto para as amostras obtidas na temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , indicando a formação dos pós de niobatos de sódio e potássio sintetizados a  $700^\circ\text{C}$ . Entretanto, os espectros de absorção na região do infravermelho, dos pós sintetizados a  $700^\circ\text{C}$ , não exibem bandas relacionadas ao modo vibracional do grupamento C=O ( $1267 \text{ cm}^{-1}$ ), nem ao estiramento simétrico da ligação N-O, bem como da deformação do grupamento OH ( $1630 \text{ cm}^{-1}$ ). Apenas a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , obtida com fluxo de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  exibe uma pequena banda relacionada ao estiramento simétrico da ligação N-O.

Figura 5.6. Espectros de absorção na região do infravermelho para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtidas na temperatura de  $700^\circ\text{C}$  e nos fluxos de síntese de 3 e  $5\text{ L min}^{-1}$ , a partir da solução precursora na concentração de  $25\text{ mmol L}^{-1}$ .



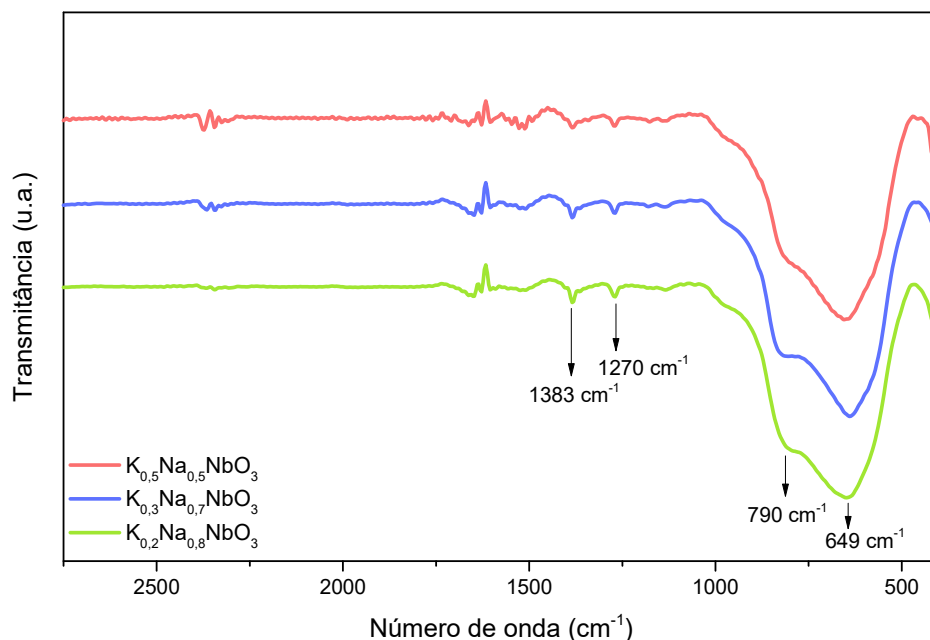
A ausência de bandas associadas a grupos orgânicos é devido a temperatura de pirólise ser maior. Além disso, os fluxos de síntese não apresentam uma influência direta da formação das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ . Dessa forma, aliado com os dados apresentados pela técnica de difração de raios X, os espectros no infravermelho das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas a  $700^\circ\text{C}$ , mostram que nesta condição experimental, o processo de pirólise é melhorado, sendo possível obter os sistemas de niobatos de sódio e potássio com menor quantidade de matéria orgânica adsorvida ou relativamente puro.

Assim, foi investigado o efeito da concentração na formação dos sistemas de niobatos de sódio e potássio, com o aumento da concentração da solução precursora para  $50\text{ mmol L}^{-1}$ . A Figura 5.7 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtidas na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , fluxo de ar de  $5\text{ L min}^{-1}$  e solução precursora na concentração de  $50\text{ mmol L}^{-1}$ .

Os espectros da Figura 5.7, obtidos para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na concentração  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ , mostram o mesmo perfil de bandas na região entre  $1000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ , observado para as amostras obtidas a partir da solução precursora na concentração de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ . A presença dessas bandas,  $649 \text{ cm}^{-1}$  e  $790 \text{ cm}^{-1}$ , indicam a formação de pós de niobatos de sódio e potássio, as quais estão diretamente relacionadas com a ligação Nb-O-Nb no octaedro  $NbO_6$  e com o alargamento assimétrico da ligação Nb-O no octaedro, respectivamente.

A presença de bandas em  $1270 \text{ cm}^{-1}$  e  $1383 \text{ cm}^{-1}$ , relacionadas aos grupamentos C=O e N-O, podem estar relacionadas com o aumento da concentração da solução precursora e com o fluxo de ar de arraste de  $5 \text{ L min}^{-1}$ , devido à diminuição da eficiência no processo de pirólise. Entretanto, a decomposição da matéria orgânica é compensada pela temperatura de  $700^\circ\text{C}$ .

Figura 5.7. Espectros de absorção no infravermelho das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtidas na temperatura de  $700^\circ\text{C}$  e fluxo de  $5 \text{ L min}^{-1}$  a partir da solução precursora na concentração de  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ .



Assim, pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho, foi possível observar a influência dos parâmetros experimentais de síntese pelo método de spray pirólise, na obtenção dos sistemas de niobatos de sódio e potássio.

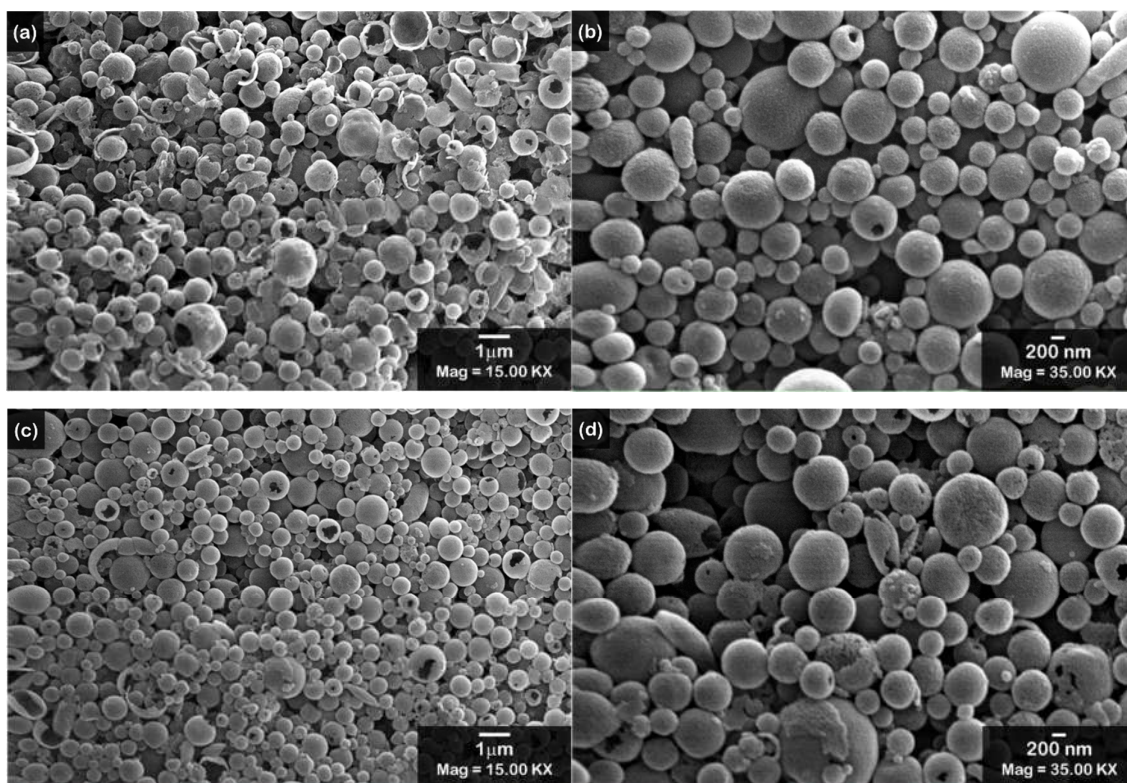
O processo de pirólise é afetado pela mudança de temperatura e pelo fluxo de ar de arraste, sendo obtido a melhor temperatura de pirólise a 700°C. Os fluxos investigados apresentam influência quando a síntese é realizada a 600°C, onde o aumento do fluxo de ar de 3 L min<sup>-1</sup> para 5 L min<sup>-1</sup> leva a uma diminuição da eficiência na descoloração da matéria orgânica, proveniente dos sais precursores, durante o processo de pirólise. No entanto, com o aumento da temperatura de 600°C para 700°C, os fluxos de ar de arraste empregados não apresentam grandes influências no processo de pirólise, obtendo-se uma diminuição das bandas relacionadas aos grupamentos orgânicos para ambos os fluxos de 3 L min<sup>-1</sup> e 5 L min<sup>-1</sup>. Além disso, com o aumento da concentração da solução precursora, não é observado grandes variações na formação das composições K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> e K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>.

### **5.1.3. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura das composições K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> e K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>, obtidas pelo método de spray pirólise, com variação dos parâmetros de síntese.**

Os pós de niobatos de sódio e potássio foram analisados por Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) para análise da influência dos parâmetros experimentais de síntese na morfologia e tamanho de partículas sintetizadas. A Figura 5.8 mostra as imagens de MEV do pó de niobato de sódio e potássio da composição K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, obtido a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L<sup>-1</sup>.



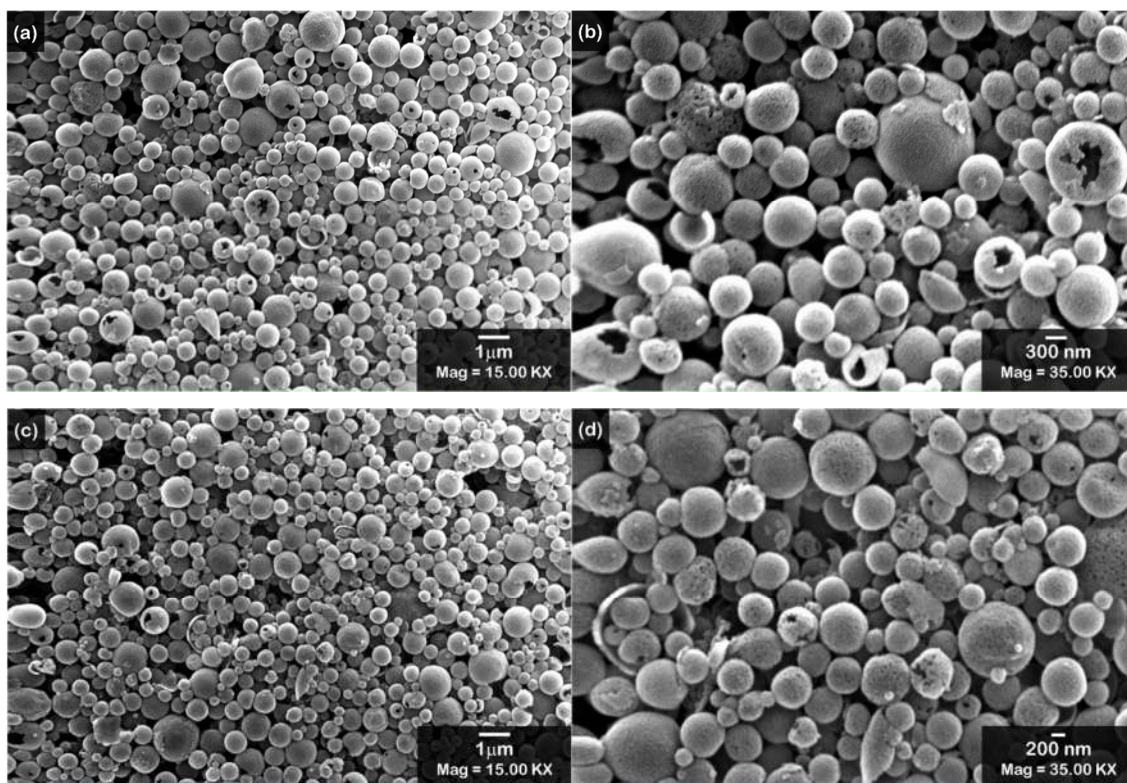
Figura 5.8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  obtido a  $700^\circ\text{C}$  na concentração de  $25\text{ mmol L}^{-1}$ . (a) e (b) Partículas obtidas no fluxo de  $3\text{ L min}^{-1}$ . (c) e (d) Partículas obtidas no fluxo de  $5\text{ L min}^{-1}$ .



De acordo com a Figura 5.8, as partículas apresentam formato esférico, independente do fluxo de síntese utilizado. Apesar das partículas sintetizadas sob fluxo de  $3\text{ L min}^{-1}$  apresentarem maior presença de defeitos na formação de partículas, categorizadas pela formação de cascas e partículas esféricas incompletas (Figura 5.8(a)), pela Figura 5.8(b), é possível observar maior homogeneidade de partículas esféricas de tamanhos variados. Nas Figuras 5.8(a) e (c) é observado, que em ambos os fluxos de síntese, há a formação de partículas ocas, devido a presença de fraturas na superfície das partículas. Pelas Figuras 5.8(b) e (d), as partículas da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , sintetizadas a fluxo de  $3\text{ L min}^{-1}$ , apresentam uma superfície mais rugosa com possível presença de poros. O aumento do fluxo de síntese para  $5\text{ L min}^{-1}$  parece influenciar na formação de poros, indicando aparentemente maior incidência de superfície porosa nas partículas obtidas neste fluxo de síntese.

Partículas esféricas também são observadas para a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , conforme mostrado na Figura 5.9.

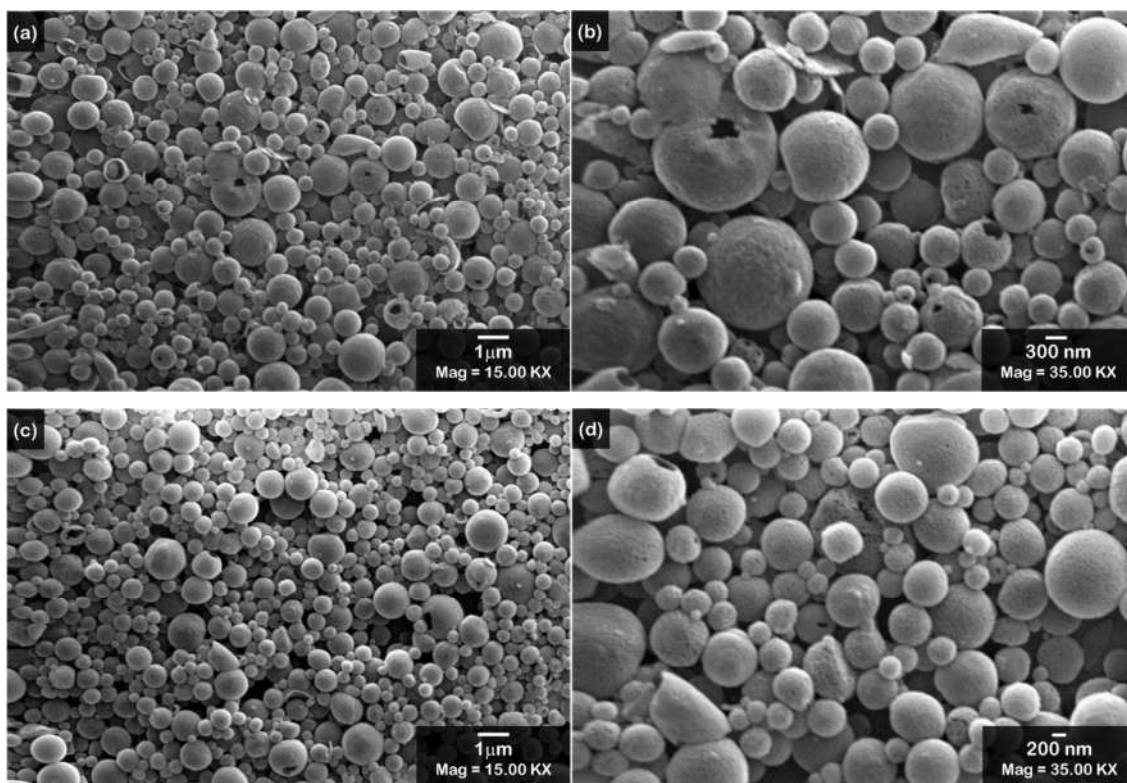
Figura 5.9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  obtido a  $700^\circ C$  na concentração de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ . (a) e (b) Partículas obtidas no fluxo de  $3 \text{ L min}^{-1}$ . (c) e (d) Partículas obtidas no fluxo de  $5 \text{ L min}^{-1}$ .



As Figuras 5.9(a) e (c) mostram que as partículas da composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  apresentam uma superfície rugosa, bem como a presença de partículas ocas. Além disso, é observado um aparente aumento de porosidade nas partículas (Figura 5.9(b) e (d)), quando comparadas com as partículas da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ . A porosidade nas partículas parece ser acentuada pelo aumento do fluxo de ar de arraste, notando-se um aumento de partículas com poros obtidas no fluxo de síntese de  $5 \text{ L min}^{-1}$ .

A Figura 5.10 mostra as imagens de MEV do pó de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtido nos fluxos de ar de  $3 \text{ L min}^{-1}$  e  $5 \text{ L min}^{-1}$ , a partir da solução precursora na concentração de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Figura 5.10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtido a  $700^\circ C$  na concentração de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ . (a) e (b) Partículas obtidas no fluxo de  $3 \text{ L min}^{-1}$ . (c) e (d) Partículas obtidas no fluxo de  $5 \text{ L min}^{-1}$ .

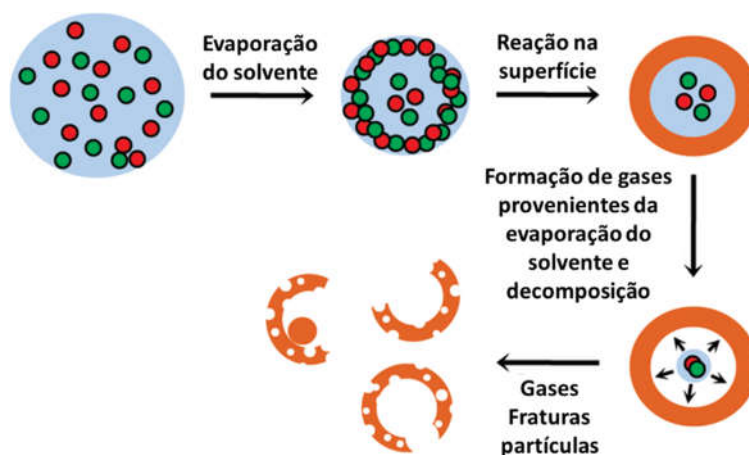


De acordo com a Figura 5.10, as partículas da composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  apresentam formato esférico e um aparente aumento da rugosidade de sua superfície, bem como uma diminuição de poros aparentes na superfície. Assim, como observado para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , na composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  também há a formação de partículas ocas.

As fraturas e a formação de partículas ocas, observadas na formação das partículas das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , podem estar relacionados à baixa densificação da partícula e evaporação assimétrica durante o processo de pirólise.<sup>117</sup> Entretanto, outros fatores podem afetar a formação das partículas, como a concentração da solução precursora, composição do material<sup>117-119</sup> e o processo de pirólise. O processo de spray pirólise consiste na dissolução dos sais precursores, os quais são atomizados e transportados pelo gás de arraste para a zona de pirólise. O processo de pirólise inicia-se com a evaporação do solvente na superfície da gotícula, levando ao aumento da concentração da solução no núcleo, resultando na precipitação do óxido na

superfície. Nesse estágio há a formação de uma casca e a solução remanescente, no interior do sistema partícula/gotícula, entra em processo de decomposição e formação de gases. A composição da solução precursora dos niobatos de sódio e potássio, pode levar a formação de gases  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , como também a formação de  $\text{CO}_2$ , proveniente da decomposição de oxalato presente no sal complexo amoniacal de nióbio. Os gases gerados exercem pressão no interior da partícula, podendo resultar na formação de poros ou em fraturas, quebrando a estrutura e formando cascas.<sup>107,108,120,121</sup> O processo é ilustrado na Figura 5.11.

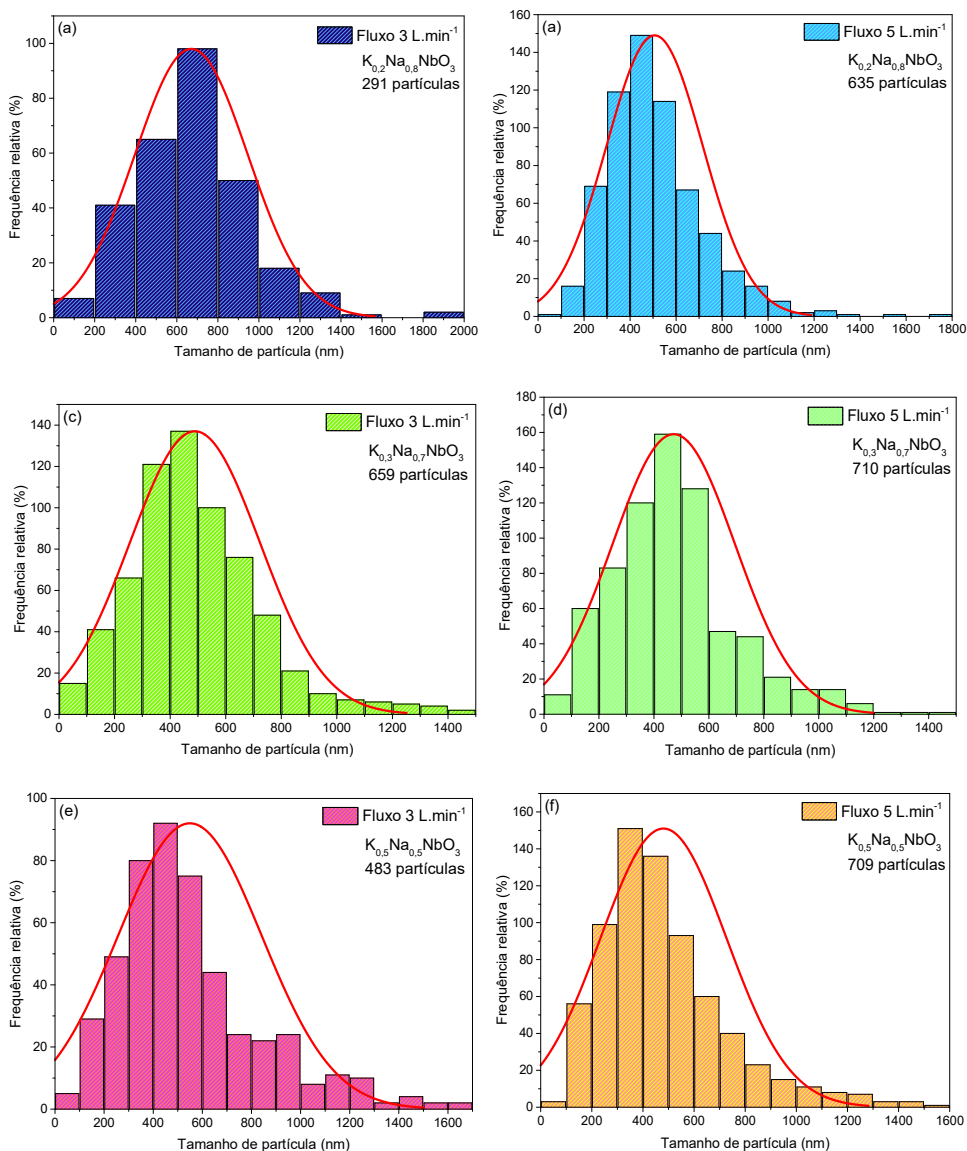
Figura 5.11. Esquema do processo de formação de partículas ocas.



Fonte. Adaptado da referência 107.

A análise da influência dos fluxos de síntese no tamanho de partícula, foi realizada por meio da estimativa do seu diâmetro a partir do tratamento digital das imagens de MEV das composições  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$  e  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  por meio do *software* Imagej. O tamanho médio de partículas foi obtido por meio de histogramas, conforme mostrados na Figura 5.12.

Figura 5.12. Histogramas do tamanho de partícula em função do fluxo de gás de arraste. Distribuição do tamanho de partícula das composições (a)  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (c)  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , e (e)  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  em função do fluxo de 3 L min<sup>-1</sup>. Distribuição do tamanho de partícula das composições (b)  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (d)  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , e (f)  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  em função do fluxo de 5 L min<sup>-1</sup>.



Os histogramas da Figura 5.12(a), (c) e (e) mostram que as partículas obtidas sob fluxo de 3 L min<sup>-1</sup>, exibem um tamanho médio principal de partícula entre 500 e 600 nm.

Entre as composições é observado um aumento da frequência relativa de partículas menores que 400 nm. Isso pode estar associado com a composição da partícula, pois essa tendência é vista para as composições com maior concentração de íons potássio na estrutura, o que pode estar relacionado com a diminuição do tamanho de cristalito, observado na caracterização estrutural por difração de raios X.

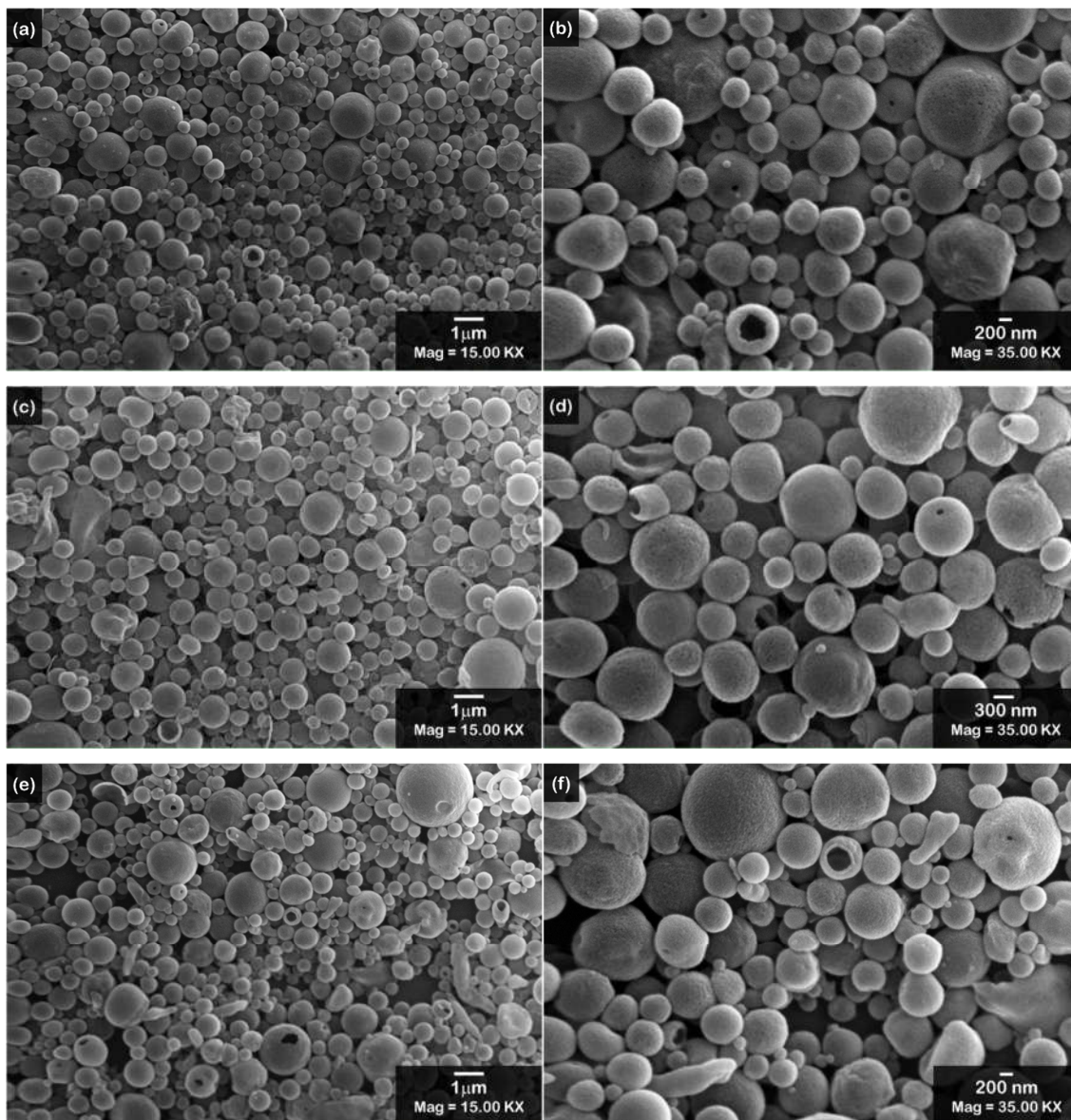
De acordo com a Figura 5.12(b), (d) e (f), o aumento do fluxo de ar contribui para a diminuição do tamanho de partícula, observando uma diminuição da frequência relativa de partículas maiores que 500 nm. Portanto, foi determinado o fluxo de síntese de ar de 5 L min<sup>-1</sup> como o melhor parâmetro experimental para obtenção de partículas menores pelo método de spray pirólise.

A partir do fluxo de síntese de 5 L min<sup>-1</sup> foi investigado a influência do aumento da concentração no tamanho de partícula. A Figura 5.13 mostra as partículas das composições K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> e K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> formadas no processo de pirólise na temperatura de 700°C, a partir da solução precursora na concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup>.

De acordo com a Figura 5.13, as partículas formadas na concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup> apresentam tamanhos variados com morfologia esférica e com superfície rugosa. No entanto, é observado a presença de defeitos na superfície e na estrutura de algumas partículas com a formação de partícula ocas.

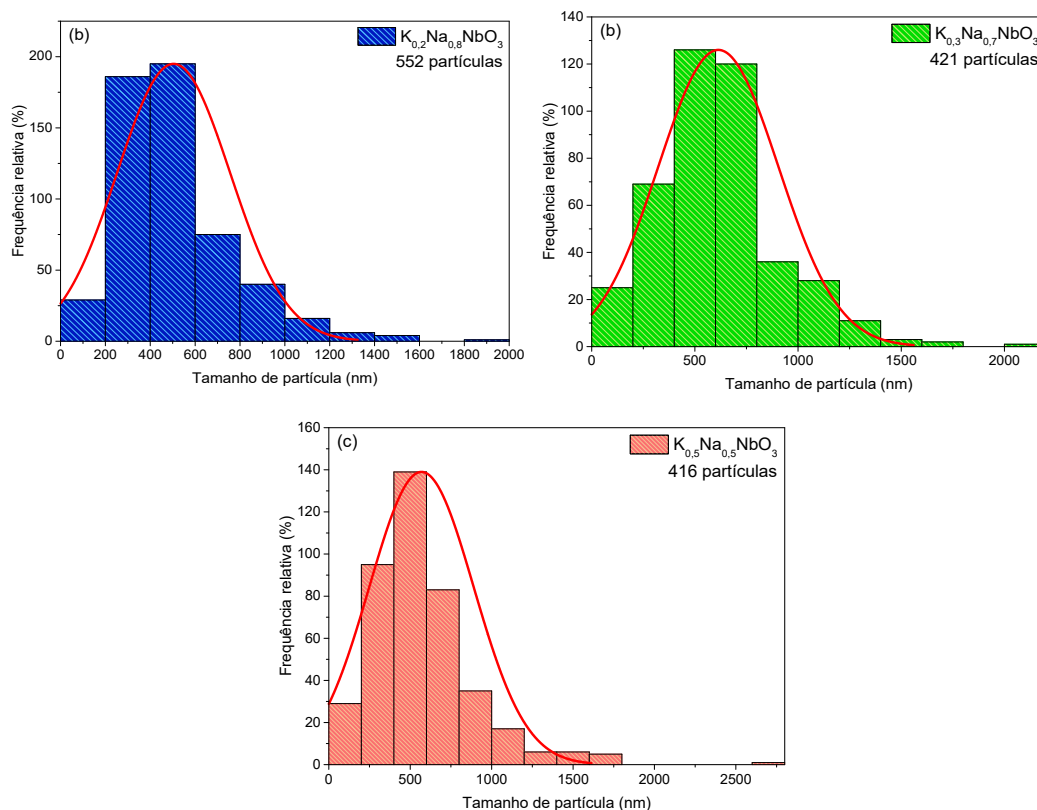
O aumento da concentração da solução precursora não apresenta influência significativa na morfologia das partículas, sendo observadas as mesmas características dos sistemas de niobatos de sódio e potássio obtidos a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L<sup>-1</sup>. Outro aspecto observado nas composições obtidas a 25 mmol L<sup>-1</sup> e, o qual parece se repetir nas composições obtidas a 50 mmol L<sup>-1</sup>, é a tendência aparente da diminuição de poros nos pós de niobato de sódio e potássio, com o aumento da concentração de potássio na estrutura.

Figura 5.13. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos a 700°C na concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup> e fluxo de 5 L min<sup>-1</sup>. (a) e (b) Partículas de K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>. (c) e (d) Partículas de K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub>. (e) e (f) Partículas de K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>.



Pela distribuição do tamanho de partículas, Figura 5.14, é observado um tamanho médio de 500 nm para as três composições. A frequência relativa de partículas, nessa faixa de tamanho, se apresenta nas mesmas proporções observadas para as composições obtidas na concentração de 25 mmol L<sup>-1</sup>.

Figura 5.14. Histogramas do tamanho de partícula para as composições (a)  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (b)  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , e (c)  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidas a partir da solução precursora na concentração de  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ , na temperatura de  $700^\circ\text{C}$  e Fluxo de ar de  $5 \text{ L min}^{-1}$ .



Desse modo, como foi observado nas imagens de MEV dos pós de niobatos de sódio e potássio obtidos por spray pirólise, as concentrações  $25$  e  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  da solução precursora, não apresentaram grande influência no tamanho de partícula formada. Portanto, é possível que aspectos como tensão superficial da solução precursora e o tipo de reagente utilizado na síntese, tenha maior influência no tamanho de partícula.

A técnica de spray pirólise permite a variação de uma quantidade significativa de fatores que afetam a morfologia e tamanho de partículas. Como meio de avaliar essas condições, foram realizadas sínteses com objetivos de modificar a tensão superficial da solução precursora, por meio da adição de aditivos, a fim de obter partículas ainda menores das apresentadas nessa seção, acompanhadas de uma maior densificação. Os resultados obtidos a partir do uso de aditivos encontram-se reunidos no Anexo 2.



Os aditivos têm a finalidade de alterar a tensão superficial do meio e a temperatura de ebulição do solvente. Desse modo, foi investigada a adição de dois aditivos, etanol e etilenoglicol, à solução precursora.

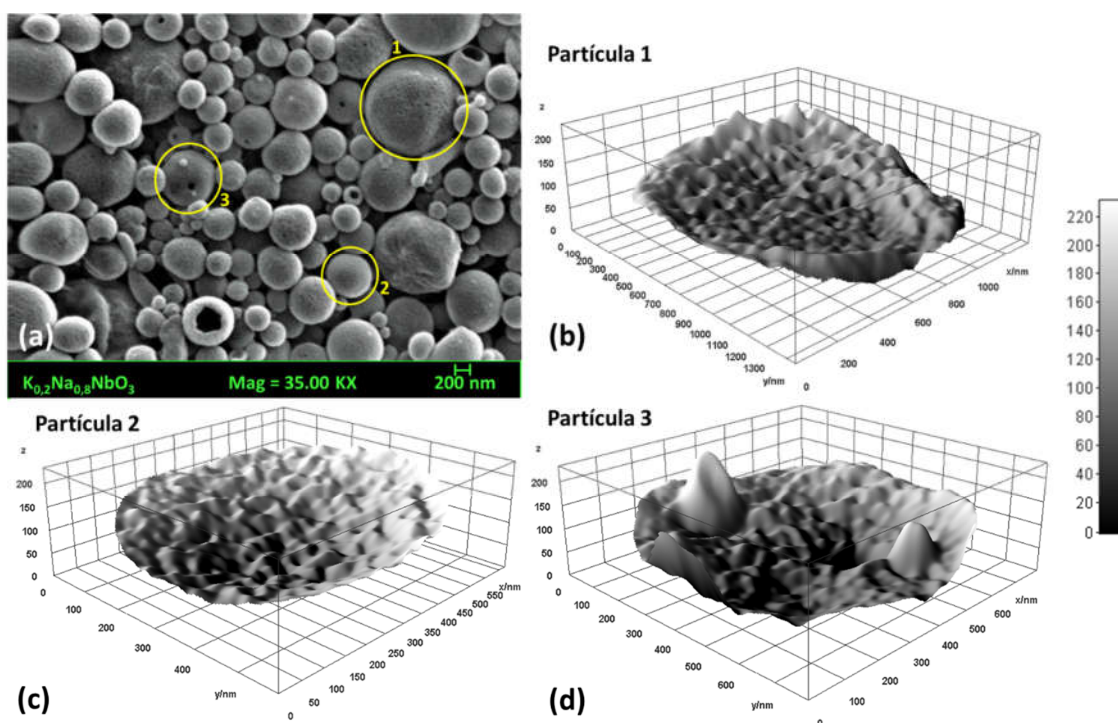
O etanol, quando adicionado à solução precursora, pode diminuir a tensão superficial total do meio em função do aumento da fração do volume de etanol.<sup>111,112</sup> Desse modo, é esperado que o diâmetro da gotícula e o tamanho da partícula formada diminuirá linearmente com a tensão superficial. Além disso, a volatilidade do etanol contribuirá com a cristalinidade do óxido, acelerando o processo de pirólise. Em contraste, o etilenoglicol aumenta a tensão superficial do meio, e por possuir uma temperatura de ebulição de 111°C, é esperado uma desaceleração no processo de pirólise, acompanhado da densificação da partícula.<sup>122,123</sup> No entanto, os resultados obtidos neste estudo com a adição de aditivos mostraram a formação de partículas com morfologia modificada. Apesar dos esforços, não foi possível obter partículas ainda menores e, portanto, optou-se por conduzir os ensaios fotocatalíticos pela aplicação das partículas sintetizadas na ausência de aditivos e posteriormente, em trabalhos futuros, investigar os efeitos da modificação na morfologia das partículas pela adição de aditivos.

Assim, as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  sintetizadas a partir da solução precursora na concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup> a 700°C e fluxo 5 L min<sup>-1</sup> foram escolhidas por apresentarem os melhores parâmetros experimentais e por apresentarem maior rendimento dos pós sintetizados, visto que a fase  $NaNbO_3$  é formada independente da concentração e fluxo empregado, mas dependente da temperatura. Além disso, a morfologia de partícula se mostrou independente da concentração dos reagentes de partida, apresentando partículas esféricas, porosas e ocas. O tamanho de partícula não mostrou grande variação com o aumento da concentração. Entretanto, o aumento do fluxo de síntese de 3 para 5 L min<sup>-1</sup> apresentou menor tamanho de partícula em relação ao fluxo de 3 L min<sup>-1</sup>. Portanto, as análises subsequentes e os testes fotocatalíticos foram realizados apenas para as composições obtidas nesse conjunto experimental.

A presença de poros em partículas deve levar ao aumento da área superficial, permitindo maior interação do catalisador com o adsorbato e resultando em um aumento da atividade fotocatalítica do material.<sup>124,125</sup> Desta forma, uma análise qualitativa da rugosidade e sua relação com densidade de poros na partícula foi

realizado para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , sintetizadas a partir da solução precursora na concentração de  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  a  $700^\circ\text{C}$  e fluxo de  $5 \text{ L min}^{-1}$ . Essa análise foi realizada por meio da reconstrução em 3D da área superficial da partícula com o auxílio do *software* Imagej, a partir das imagens de microscopia da Figura 5.13(b), (d) e (f). Na análise foram escolhidos três tipos de partículas, com maior e menor grau de rugosidade e partícula oca, os quais pudessem melhor representar o conjunto de partículas sintetizadas para cada composição. A Figura 5.15 mostra a análise de superfície das partículas da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ .

Figura 5.15. (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ . Modelos de superfície de (b) partícula rugosa, (c) partícula menos rugosa e (d) partícula oca, presentes no material  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ .

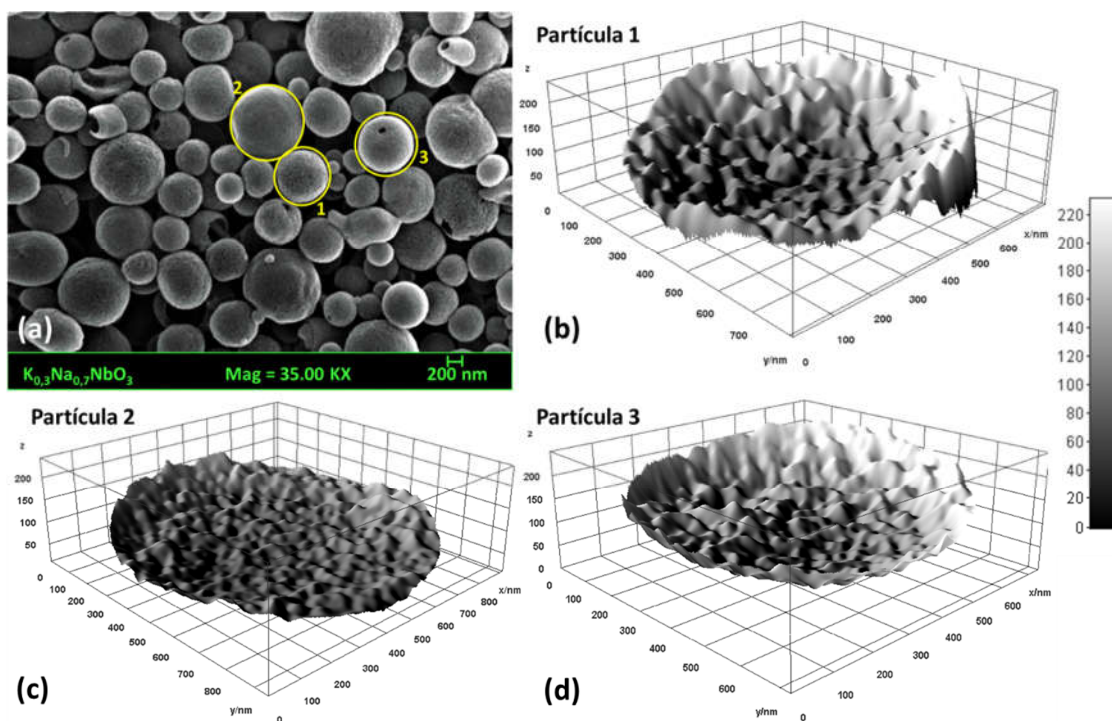


De acordo com a Figura 5.15(a) é observado a presença de três tipos de partículas, destacadas por círculos em amarelo. A partícula 1 apresenta características acentuadas de rugosidade e a presença de poros distribuídos ao longo da superfície, já a partícula 2, apresenta uma superfície menos rugosa. Essas características são confirmadas pelo modelo em 3D da superfície, conforme mostrado nas Figuras 5.15(b) e 5.15(c), onde é possível observar que em superfície

mais rugosa, Figura 5.15(b), há maior presença de vales com acentuação de picos, sendo que em superfícies menos rugosas, Figura 5.15(c), os picos apresentam menor amplitude sem acentuação de vales. A presença de vales e picos na reconstrução da superfície é feita por meio da luminosidade presente na superfície da partícula. Desse modo, em partes mais claras é atribuído maior amplitude e em partes mais escuras menor amplitude, conforme indicado pela escala de tonalidade. Portanto, é possível relacionar a presença de vales, devido à baixa amplitude em regiões mais escuras, com a presença de poros ou de buracos, como é possível ser visualizado no modelo de superfície, Figura 5.15(d), da partícula oca. A partícula 3 apresenta a característica de ser oca, além de uma superfície menos rugosa e a presença de duas partículas menores aderidas à sua superfície. De acordo com o modelo de superfície da partícula, Figura 5.15(d), é observado um vale, destacado em preto, relacionado a presença de buraco. Além disso, são observados dois picos claros de maior amplitude, os quais estão relacionados com a presença das partículas aderidas na superfície. De modo geral, as partículas da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , apresentam variações de rugosidade em sua superfície. Entretanto, é possível observar maior quantidade de partículas rugosas, as quais podem estar relacionadas com maior presença de poros e também pode ser indícios de formação de partículas ocas, conforme mostrados nos modelos de superfície reconstruídos em 3D. De modo análogo à composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , é observado na composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  a formação de partículas em maior ou menor grau de rugosidade e presença de buraco, conforme destacado na Figura 5.16(a). Os modelos de superfície das partículas destacadas, representadas nas Figuras 5.16(b), (c) e (d), confirmam a presença de partícula rugosas, Figura 5.16(b), podendo estar associada com maior quantidade de poros e formação de partícula oca. Entretanto, nessa composição, as partículas rugosas, aparentemente, apresentam-se em menor quantidade em relação a partículas menos rugosas. Além disso, a formação de buracos nas partículas apresenta-se na mesma proporção observada na composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ . Comparando-se as superfícies das partículas entre as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , parece haver um aumento da rugosidade, observado pelo aumento da amplitude dos picos da superfície da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  para a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ . O aumento do grau de

rugosidade nas partículas pode estar relacionado com o aumento da concentração de íons potássio na estrutura do niobato de sódio.

Figura 5.16. (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ . Modelos de superfície de (b) partícula rugosa, (c) partícula menos rugosa e (d) partícula oca, presentes no material  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ .

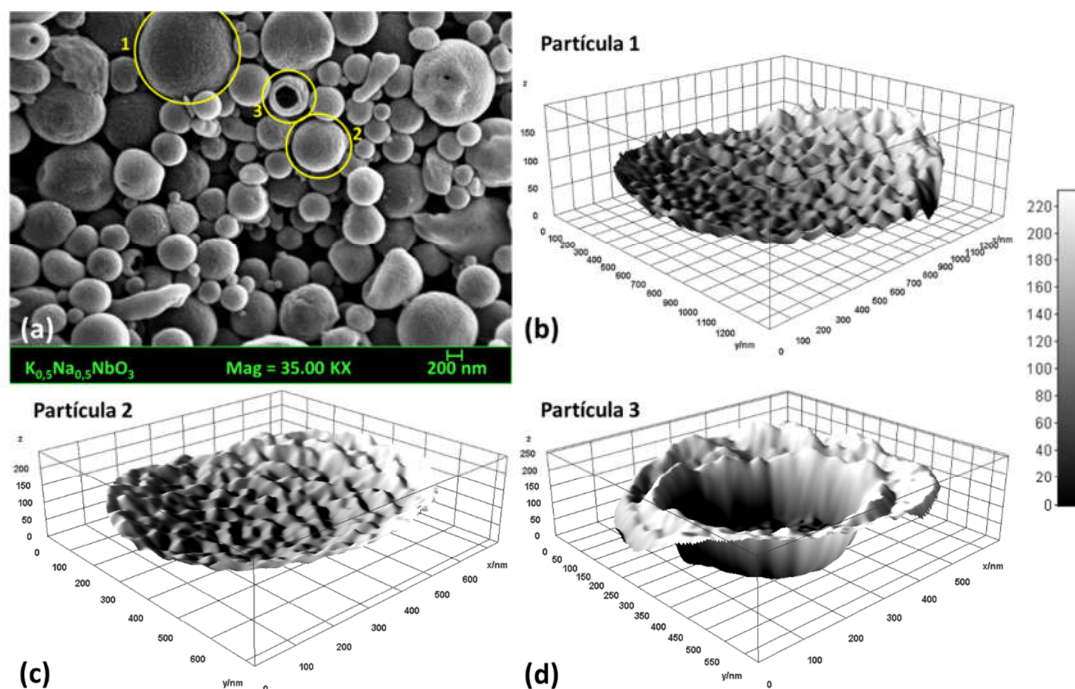


As partículas da composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  exibem característica de porosidade menos acentuada, em comparação com as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , conforme apresentado na Figura 5.17.

De acordo com a Figura 5.17(a), é observado uma maior quantidade de partículas que exibem característica rugosa, mas sem a presença de poros, sendo a partícula 1, destacada na Figura 5.17(a), um exemplo do conjunto desse tipo de partícula. A rugosidade na superfície das partículas 1 e 2, Figuras 5.17(b) e (c), exibem maior uniformidade ao longo da superfície com picos menos acentuados e constantes. A uniformidade da rugosidade e diminuição de poros na partícula pode estar relacionado com a contribuição de potássio na estrutura em maior concentração. No entanto, é observado nas Figura 5.17(a) e (d), para a partícula 3, a formação de partícula oca, indicando, nesse sentido, não haver influência do

niobato de potássio da solução sólida na formação da partícula da composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

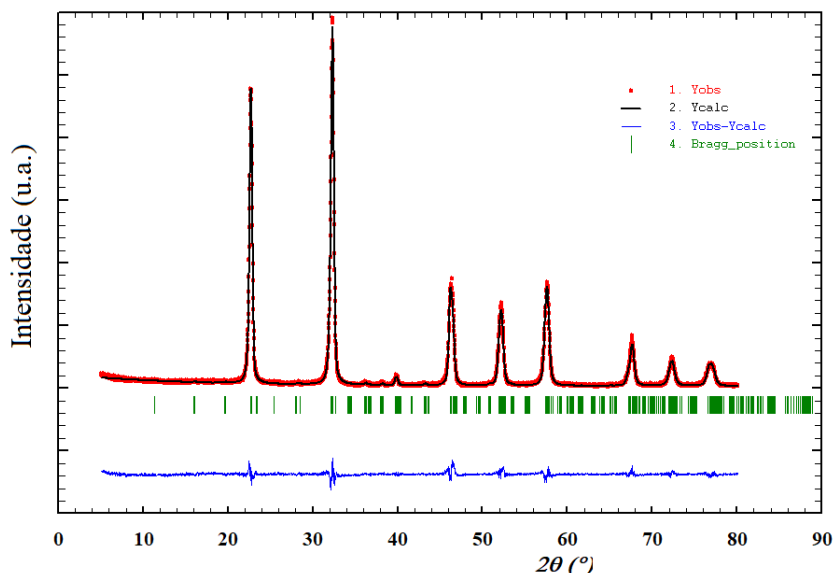
Figura 5.17. (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . Modelos de superfície de (b) partícula rugosa, (c) partícula menos rugosa e (d) partícula oca, presentes no material  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .



#### 5.1.4. Refinamento estrutural pelo método de Rietveld das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de $700^\circ\text{C}$ , no fluxo de síntese de $5\text{ L min}^{-1}$ e na concentração de $50\text{ mmol L}^{-1}$ .

O refinamento estrutural pelo método de Rietveld foi realizado para os pós  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtidos nos parâmetros experimentais de pirólise otimizados, determinados para a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  com fluxo de síntese de  $5\text{ L min}^{-1}$  a partir da solução precursora na concentração de  $50\text{ mmol L}^{-1}$ . A Figura 5.18 mostra, como modelo o difratograma com refinamento estrutural para a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ . Os difratogramas de raios X com refinamento estrutural das composições  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  encontram-se no anexo 1.

Figura 5.18. Difratoograma de raios X experimental da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.



A fase niobato de sódio apresenta estrutura perovskita com a ocupação dos átomos de sódio em dois sítios distintos, representados pelas posições de Wyckoff, 4c e 4d.<sup>126</sup> Pelo refinamento, a ocupação dos átomos de potássio em ambos os sítios ocupados pelos átomos de sódio se mostrou preferencial.

A Tabela 5.3 lista os parâmetros de rede e volume de célula das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , obtidos a partir do refinamento estrutural.

Tabela 5.3. Parâmetros de rede, volume da célula e valores de refinamento  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $\chi^2$ , para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

Composição	Parâmetros de rede (Å)			Volume da célula unitária (Å <sup>3</sup> )	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$
	a	b	c					
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	5,57	15,61	5,54	481,31	9,68	12,3	8,69	2,10
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	5,56	15,70	5,62	490,55	8,38	11,3	8,64	1,79
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	5,61	15,80	5,64	500,38	8,05	10,8	8,52	1,67

De acordo com a Tabela 5.3, o parâmetro de rede **a** não apresenta tendência relacionada com a inserção de potássio na estrutura. No entanto, é observado pequenas alterações nos valores dos parâmetros de rede **b** e **c**, apresentando uma tendência a aumentar, conforme aumenta-se a concentração de potássio na estrutura perovskita.

O mesmo comportamento é observado pelo considerável aumento do volume da célula unitária, a partir da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  até a composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . A tendência no aumento da célula unitária pelos parâmetros **b** e **c**, acompanhados pelo aumento do volume da célula, pode ser resultado da diferença do tamanho iônico entre os cátions  $Na^+$  e  $K^+$ . Entretanto, outros fatores podem contribuir para o aumento do volume da célula, tais como defeitos de superfície. Esses defeitos podem ser ocasionados, por exemplo, pela adsorção de moléculas de água, como ocorre em materiais higroscópicos, observado em óxido de magnésio,  $MgO$ .<sup>127-129</sup> Além disso, aspecto estrutural, como deslocamento do  $Nb^{5+}$  a partir do centro do octaedro, ocasiona uma expansão da célula, devido à produção de pressão negativa na estrutura, como observado para o óxido de titânio,  $TiO_2$ .<sup>130</sup>

Relacionando esses fatores aos niobatos de sódio e potássio sintetizados por spray pirólise, pode-se destacar alguns pontos: o niobato de sódio e potássio é conhecido pela volatilidade dos metais alcalinos em temperaturas altas. Dessa forma, é possível que haja formação de vacâncias através da evaporação de um dos metais alcalinos, resultando na diminuição da concentração de oxigênio na estrutura, ocasionando assim, no aumento da célula unitária.<sup>131</sup> Outro fator importante, está relacionado ao deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro, caracterizado como distorção de Jahn-Teller de segunda ordem, comportamento característico no desenvolvimento da ferroeletricidade no material.<sup>132</sup> Entretanto, com o aumento do seu caráter hidrofílico,<sup>54</sup> devido à contribuição de íons  $K^+$  na estrutura, é possível que haja adsorção de moléculas de água ou gases na superfície do cristalito, gerando defeitos na superfície do material. Provavelmente, este último pode ter contribuído para a expansão da célula e aumento do volume, devido a presença de bandas, mostradas nos espectros no infravermelho, associadas a grupamentos provenientes da decomposição do material precursor. Mas, devido à baixa intensidade das bandas, sua contribuição deve ser mínima e, portanto, aspectos estruturais relacionados à diferença de tamanho iônico entre os cátions sódio e potássio, bem como deslocamentos do nióbio nos octaedros da estrutura se mostram mais prováveis.

As posições atômicas juntamente com o parâmetro isotrópico e o fator ocupação obtidos pelo refinamento, estão listados na Tabela 5.4.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.4, o deslocamento isotrópico,  $B_{iso}$ , nas estruturas das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , tende a uma diminuição de seus valores ao longo dos átomos mostrados na tabela. Devido ao fator isotrópico correlacionar o grau de ordem/desordem na estrutura, a diminuição dos valores de fator isotrópico nas estruturas das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  leva a supor que os sistemas tendem a uma ordenação estrutural, conforme o aumento de sítios ocupados por potássio.<sup>133</sup>

As posições atômicas, listadas na Tabela 5.4, relacionadas aos íons Na(2) e K(2) mostram pequenas alterações nas posições **a** e **c**. A posição atômica dos íons Na(2) e K(2) diminui ao longo da posição **a** e aumenta ao longo da posição **c**, conforme a concentração de íons potássio aumenta na estrutura.

Entretanto, o átomo de nióbio nas composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  não segue uma tendência em seu deslocamento ao longo das posições atômicas na estrutura. A partir da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  para a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  é observado um pequeno deslocamento do átomo de nióbio para menor valor ao longo da posição **a**. Porém, na composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  o átomo de nióbio desloca-se para maior valor ao longo da posição **a**. Também é observado que ao longo da posição **c**, apenas a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  apresenta um deslocamento para maior valor ao longo desta posição.

Portanto, as mudanças ocasionadas pela ocupação de íons potássio nos sítios ocupados por íons sódio, resultam em deslocamentos atômicos relacionados aos íons sódio/potássio ocupados na posição 4d e ao átomo de nióbio na estrutura.



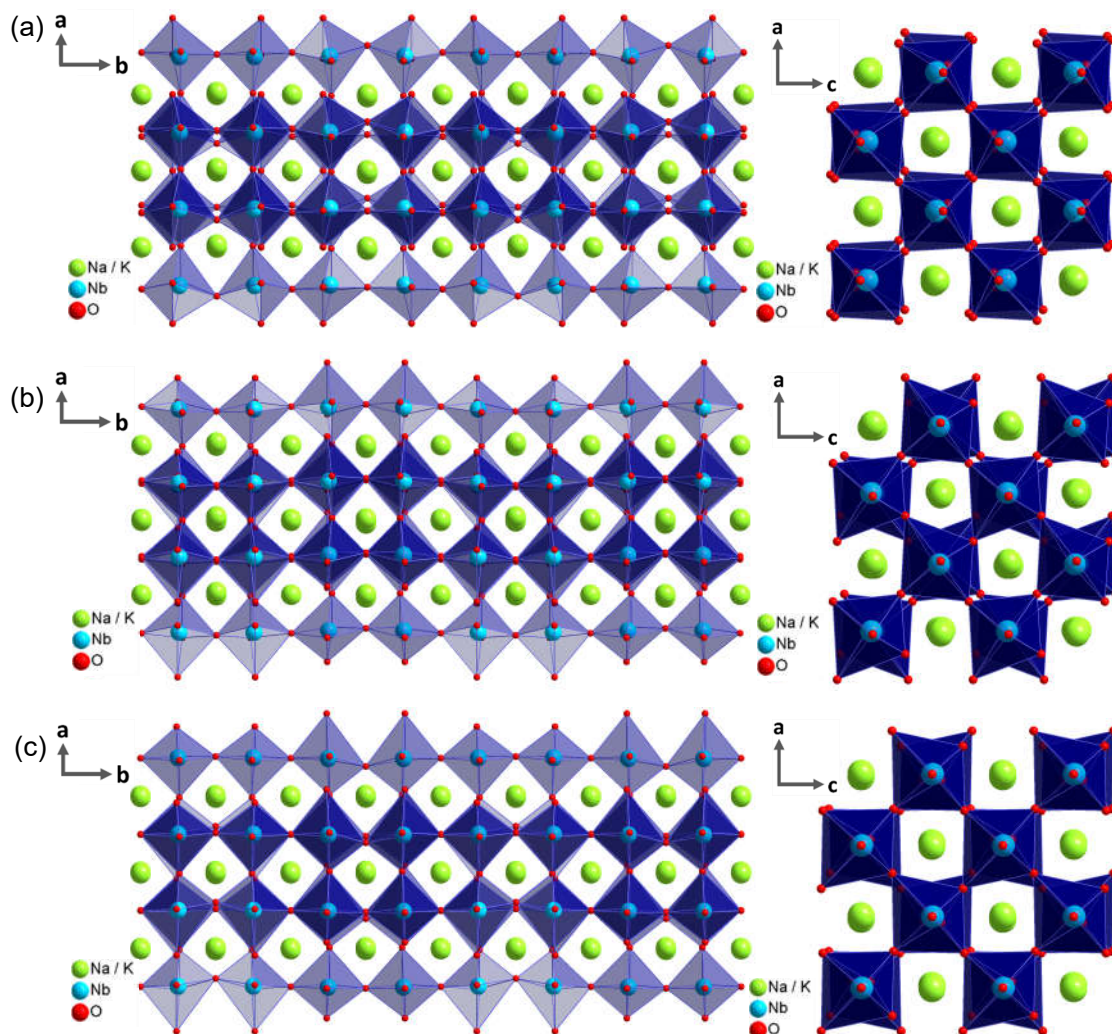
Tabela 5.4. Coordenadas atômicas, parâmetro isotrópico  $B_{iso}$ , ocupação relativa P para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

Átomos	Posição de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}$	P
<b><math>K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3</math></b>						
Na (1)	4c	0,7500	0,0000	0,2477	3,522	0,4000
K (1)	4c	0,7500	0,0000	0,2477	3,522	0,1000
Na (2)	4d	0,7665	0,2500	0,2715	0,428	0,4000
K (2)	4d	0,7665	0,2500	0,2715	0,428	0,1000
Nb (1)	8e	0,2456	0,1256	0,2504	0,188	1,0000
O (1)	4c	0,2500	0,0000	0,2120	1,916	0,6470
O (2)	4d	0,1885	0,2500	0,1671	-2,059	0,5374
O (3)	8e	0,0390	0,1369	0,5236	2,493	1,0000
O (4)	8e	0,5136	0,1044	0,0185	2,989	1,0000
<b><math>K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3</math></b>						
Na (1)	4c	0,7500	0,0000	0,2424	3,1175	0,3500
K (1)	4c	0,7500	0,0000	0,2424	3,1175	0,1500
Na (2)	4d	0,7642	0,2500	0,2671	-0,1803	0,3500
K (2)	4d	0,7642	0,2500	0,2671	-0,1803	0,1500
Nb (1)	8e	0,2381	0,1248	0,2581	0,0316	1,0000
O (1)	4c	0,2500	0,0000	0,2352	1,7609	0,8094
O (2)	4d	0,2037	0,2500	0,2526	0,7428	0,7774
O (3)	8e	-0,0415	0,1359	0,4726	7,2069	1,0000
O (4)	8e	0,4891	0,1204	0,0926	0,4585	1,0000
<b><math>K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3</math></b>						
Na (1)	4c	0,7500	0,0000	0,2477	2,6815	0,2500
K (1)	4c	0,7500	0,0000	0,2477	2,6815	0,2500
Na (2)	4d	0,7433	0,2500	0,2680	-0,6212	0,2500
K (2)	4d	0,7433	0,2500	0,2680	-0,6212	0,2500
Nb (1)	8e	0,2553	0,1248	0,2495	-0,3065	1,0000
O (1)	4c	0,2500	0,0000	0,2385	-1,4566	0,7053
O (2)	4d	0,3175	0,2500	0,2955	-1,9017	0,6953
O (3)	8e	-0,0209	0,1278	0,4925	2,6257	1,0000
O (4)	8e	0,4633	0,1257	0,0413	1,3476	1,0000

A partir dos parâmetros cristalográficos, como parâmetros de rede, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa, foi construída a representação estrutural dos niobatos de sódio e potássio,  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e

$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , por meio do *software* Diamond® 3.2. As representações das estruturas  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  são mostradas na Figura 5.19.

Figura 5.19. Representação estrutural das composições (a)  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (b)  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e (c)  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , construídas a partir dos parâmetros refinados pelo método de Rietveld.

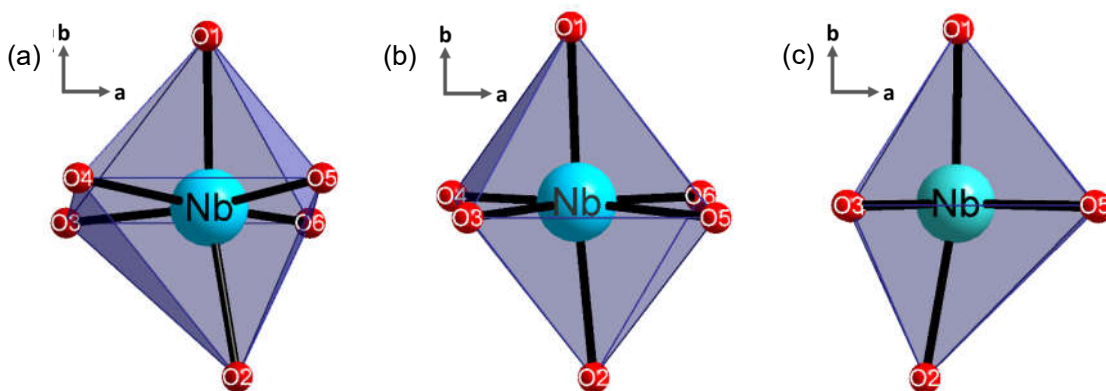


De acordo com a Figura 5.19, o nióbio ocupa o centro dos octaedros na estrutura e está coordenado com 6 átomos de oxigênio, sendo esta uma característica do sítio B na estrutura perovskita. Os átomos de sódio e potássio estão dispostos nos interstícios entre os octaedros, ocupando os sítios A da estrutura. Considerando-se a ocupação de potássio nos dois sítios dos átomos de sódio, a sua distribuição ao longo da estrutura se torna randômica.

As estruturas são modificadas, com alteração e acentuação na inclinação dos octaedros, ao longo da alteração estequiométrica em substituição dos átomos de sódio por potássio. Portanto, é possível que os sistemas, por meio de distorções nos octaedros (Figura 5.19), ocasionadas pela ocupação de íons potássio na estrutura, se rearranjam de forma a minimizar o impacto da diferença de raios iônicos entre os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ .

A Figura 5.20 mostra os octaedros  $\text{NbO}_6$  da estrutura perovskita das composições  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$  e  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ .

Figura 5.20. Representação dos octaedros  $\text{NbO}_6$  das composições  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$  e  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ .



A partir dos octaedros  $\text{NbO}_6$  foram medidos as distâncias e os ângulos de ligação Nb-O, os quais encontram-se listados na Tabela 5.5.

Pela Tabela 5.5, as ligações Nb-O1 e Nb-O2, dispostos no plano axial, não apresentam alterações significativas no octaedro com o aumento da concentração de íons potássio na estrutura. No entanto, as ligações Nb-O3 e Nb-O4, referentes aos oxigênios dispostos no plano equatorial dos octaedros, apresentam um aumento das distâncias de ligação acompanhadas de uma diminuição das ligações Nb-O5 e Nb-O6, conforme a estequiometria é alterada.

Nos octaedros, a distância de ligação Nb-O no plano equatorial demonstra que as ligações Nb-O3, Nb-O4, Nb-O5 e Nb-O6 são diferentes, as quais podem estar associadas com algum grau de rotação ao longo do eixo b. Além disso, a distinção entre as quatro ligações podem indicar um pequeno grau de inclinação do octaedro.<sup>133</sup>

Tabela 5.5. Distâncias e ângulos de ligação nos octaedros NbO<sub>6</sub> das composições K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> e K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>.

Distâncias de Ligação no Octaedro						
K <sub>0,2</sub> Na <sub>0,8</sub> NbO <sub>3</sub>						
Ligação	Nb-O1	Nb-O2	Nb-O3	Nb-O4	Nb-O5	Nb-O6
Comprimento (Å)	1,9756	2,0247	1,8991	1,9892	2,0604	2,0082
K <sub>0,3</sub> Na <sub>0,7</sub> NbO <sub>3</sub>						
Ligação	Nb-O1	Nb-O2	Nb-O3	Nb-O4	Nb-O5	Nb-O6
Comprimento (Å)	1,9647	1,9749	1,9787	2,4117	1,9518	1,6769
K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub>						
Ligação	Nb-O1	Nb-O2	Nb-O3	Nb-O4	Nb-O5	Nb-O6
Comprimento (Å)	1,9703	2,0216	2,0777	2,3553	1,9160	1,6265
Ângulos de ligação no Octaedro						
Ligação	K <sub>0,2</sub> Na <sub>0,8</sub> NbO <sub>3</sub>		K <sub>0,3</sub> Na <sub>0,7</sub> NbO <sub>3</sub>		K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub>	
	Ângulo (°)					
O1-Nb-O2	157,018		174,159		168,978	
O1-Nb-O3	98,950		98,943		91,147	
O1-Nb-O4	74,286		86,372		87,538	
O1-Nb-O5	96,554		96,886		92,580	
O1-Nb-O6	74,318		83,935		87,987	
O2-Nb-O3	93,084		81,074		90,715	
O2-Nb-O4	84,271		87,793		103,373	
O2-Nb-O5	103,045		88,953		76,584	
O2-Nb-O6	97,331		96,480		90,356	
O3-Nb-O4	79,186		84,885		94,451	
O3-Nb-O5	167,502		90,722		89,227	
O3-Nb-O6	89,362		174,740		175,454	
O4-Nb-O5	88,594		175,024		175,860	
O4-Nb-O6	167,279		91,376		89,724	
O5-Nb-O6	102,526		92,853		86,542	

Os ângulos de ligação O1-Nb-O2 nos octaedros das estruturas K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> e K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> mostram um aumento com o aumento da concentração de potássio. Esse comportamento também é observado para os ângulos de ligação O3-Nb-O6 e O4-Nb-O5.

De acordo com a Tabela 5.5, o conjunto de ligações O1-Nb-O3 exibe uma tendência de seu ângulo de ligação diminuir com o aumento da concentração de

potássio na estrutura. Na ligação O1-Nb-O6 é observado um aumento em seu ângulo de ligação, como consequência da diminuição no ângulo da ligação O1-Nb-O3. De modo análogo, é observado um aumento no ângulo da ligação O1-Nb-O4, enquanto na ligação O1-Nb-O5 é observado uma diminuição no ângulo de ligação. Este comportamento também é observado nos conjuntos de ligações O2-Nb-O3, O2-Nb-O4, O2-Nb-O5 e O2-Nb-O6.

Na ligação O2-Nb-O3 há uma diminuição do ângulo de ligação com o aumento da concentração de íons potássio, sendo esta tendência também observada nas ligações O2-Nb-O5 e O2-Nb-O6. Em contrapartida, a ligação O2-Nb-O4 exibe um aumento no ângulo de ligação. O aumento no ângulo da ligação O2-Nb-O6 pode estar associado a um pequeno deslocamento ao longo do eixo **b**, conforme a concentração de potássio aumenta na estrutura.

O aumento e a diminuição nos ângulos de ligação entre os oxigênios no plano axial (O1 e O2) e os oxigênios no plano equatorial (O3, O4, O5 e O6) podem estar associados com o deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro. Esse deslocamento do nióbio no octaedro é confirmado pela mudança nos ângulos das ligações O3-Nb-O4 e O5-Nb-O6, onde observa-se um aumento no ângulo da ligação O3-Nb-O4 e uma diminuição no ângulo da ligação O5-Nb-O6, indicando haver um deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro ao longo do eixo **a**, uma vez que o ângulo de ligação no conjunto de ligações O3-Nb-O5 e O4-Nb-O6 não varia com o aumento da concentração de íons potássio.

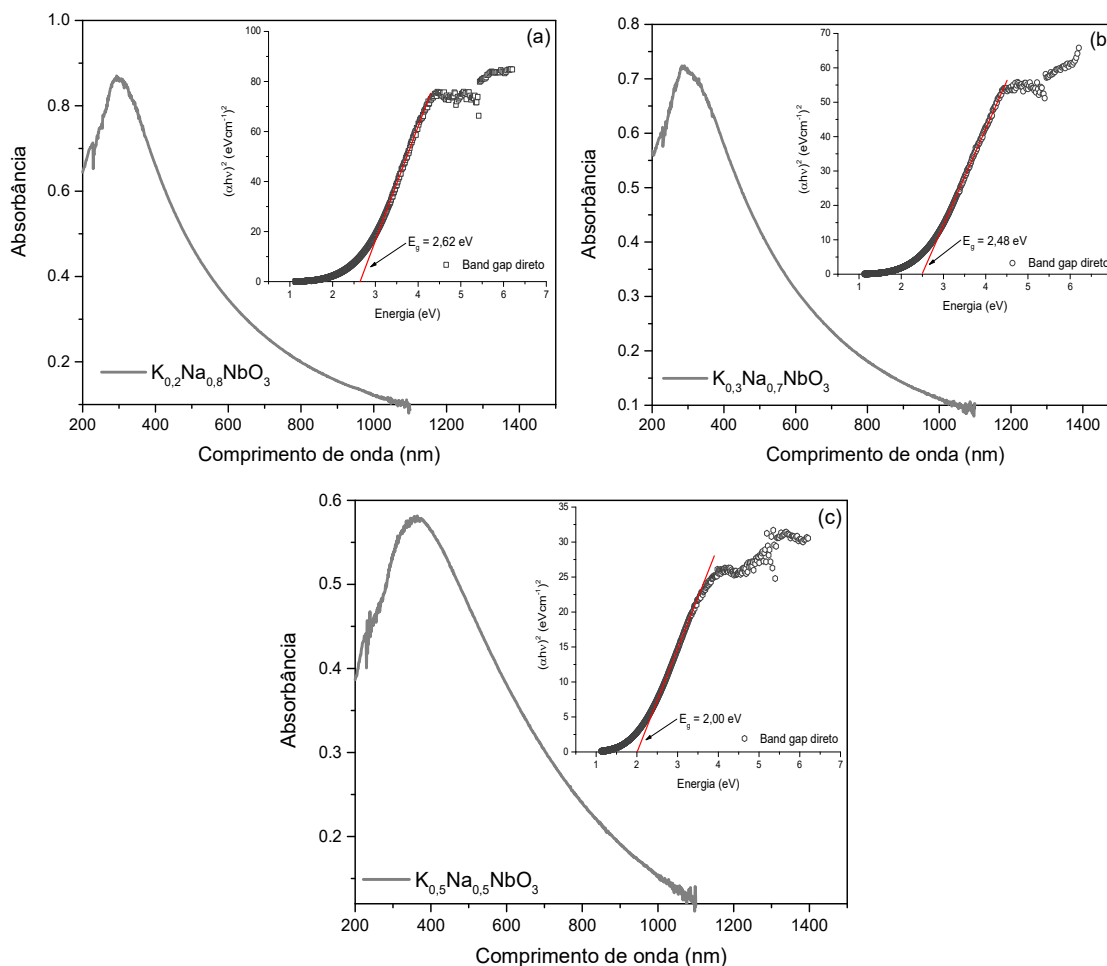
Tanto as mudanças nas distâncias, quanto a variação nos ângulos de ligação nos octaedros, sugerem que as distorções geradas na estrutura podem estar relacionadas a uma distorção de Jahn-Teller de segunda ordem,<sup>130</sup> caracterizada pelo deslocamento do átomo de nióbio a partir do centro do octaedro. Essas distorções leva o octaedro a minimizar a sua energia por meio da alteração nas distâncias ou nos ângulos de ligação, resultando em uma menor repulsão. Portanto, essas propriedades podem estar diretamente relacionadas com a reatividade dos oxigênios no plano axial na estrutura do niobato com a atividade fotocatalítica deste material, o qual será discutida posteriormente.<sup>133</sup>

**5.1.5. Análise por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de  $700^\circ C$ , no fluxo de síntese de  $5 L min^{-1}$  e na concentração de  $50 mmol L^{-1}$ .**

O *band gap* de  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  foram estimados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível por meio da energia de transição direta.

De acordo com os espectros mostrados na Figura 5.21, as amostras apresentam uma banda larga com centro absorvedor na região entre 300 nm e 400 nm.

Figura 5.21. Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível das amostras (a)  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , (b)  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e (c)  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , dispersos em solução de ácido fosfórico ( $10 \mu mol L^{-1}$ ) na concentração de  $0,04 mg mL^{-1}$ .



Os valores de *band gap* determinados a partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis para os materiais  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  estão listados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Valores estimados de *Band gap*.

Amostra	<i>Band gap</i> (eV)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	2,62
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	2,48
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	2,00

A tendência do *band gap* diminuir com o aumento da concentração de potássio na estrutura, pode estar relacionada com as distorções nos octaedros, observadas na seção 5.1.4.

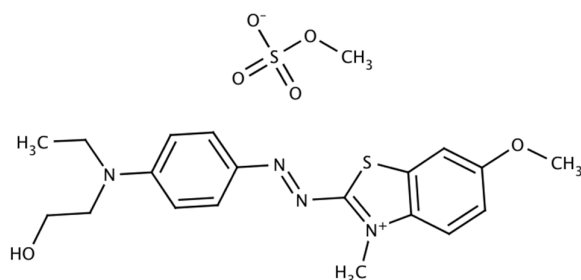
Segundo Zlotinik,<sup>54</sup> o niobato de sódio sintetizado pelo método sol-gel exibe um *band gap* de 3,49 eV. Wang<sup>134</sup> reportou para nanocubos de niobato de sódio, obtidos por cristalização, um *band gap* de 3,42 eV. Entretanto, Liu<sup>135</sup> obteve nanofios de niobato de sódio com um *band gap* de 2,98 aproximadamente e para morfologia cúbica um *band gap* de 3,09 eV. De acordo com os valores de *gap* apresentados na literatura para o niobato de sódio, o método de síntese e a morfologia pode influenciar diretamente no *band gap* do material. Assim, os valores de *band gap* obtidos para os sistemas de niobatos de sódio e potássio obtidos pelo método de spray pirólise estão de acordo com os valores apresentados na literatura, uma vez que, a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  exibe um *band gap* de 2,62 eV, sendo próximo do valor reportado por Liu, 2,98 eV, para nanofios de niobato de sódio. Dessa forma, com o a alteração estrutural causada pelo átomo de potássio, é esperado que a energia de gap diminua.

## 5.2. Avaliação da atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

Esta seção é dedicada ao estudo fotocatalítico das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . Para avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foram utilizados dois corantes, Basic Blue 41

e Rodamina 6G. O corante Basic Blue 41, 2-[N-etil-4-[(6-metoxi-3-metil-1,3-benzotiazol-3-ium-2-il)diazenil]anilina]etanol, ilustrado na Figura 5.22, é pertencente à classe de corantes azo, caracterizado pela presença de nitrogênio na forma de grupamentos ( $-N=N-$ ) ligados a grupos aromáticos.<sup>136,137</sup> Na estrutura química dos corantes azo, o grupamento ( $-N=N-$ ) apresenta a característica deceptor de elétrons, enquanto grupos químicos ligados ao grupamento azo são doadores de elétrons. Por possuir apenas um grupamento ( $-N=N-$ ) em sua estrutura química, o corante Basic Blue 41 é denominado como corante monoazo. A cor do corante Basic blue 41 é proveniente de sua ligação azo e de grupos cromóforos auxocromos presentes na molécula, conferindo ao corante uma intensa coloração azul. A presença de grupo sulfônico,  $CH_3SO_3^-$ , na molécula promove a solubilização do corante em meio aquoso.

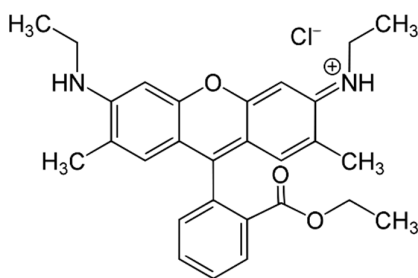
Figura 5.22. Representação da estrutura química do corante Basic Blue 41.



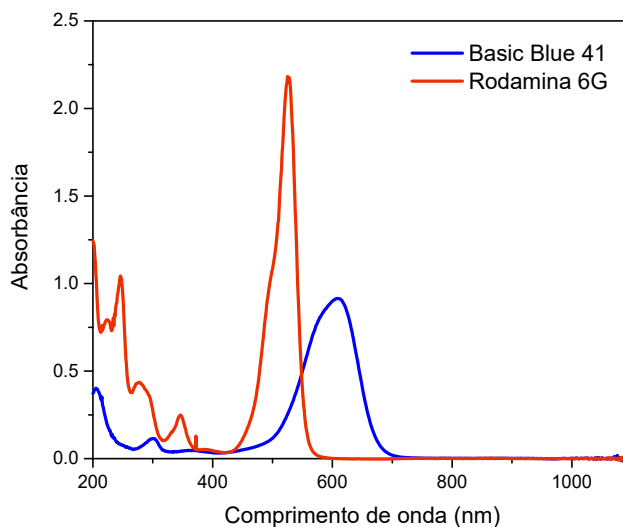
O corante Rodamina 6G, etil 2-[3-(etilamina)-6-etilimina-2,7-dimetilxanten-9-il]benzoato;hidroclorado, ilustrado na Figura 5.23, é pertencente à classe de corantes xantenos.<sup>138,139</sup> O grupo xanteno é formado a partir da ligação de um heteroátomo de oxigênio a dois grupos arila e tem a característica de apresentar fluorescência, como resultado do aumento na rigidez estrutural do corante. A Rodamina 6G é comumente empregada em lasers e em obtenção de padrões por meio de traços de fluorescência.<sup>138,140</sup>



Figura 5.23. Representação da estrutura química do corante Rodamina 6G.



A Figura 5.24 mostra o espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para os corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G. De acordo com os espectros de absorção, o corante Basic Blue 41 apresenta uma banda, com centro absorvedor em 609 nm e o corante Rodamina 6G apresenta uma banda de maior intensidade em 526 nm, relacionada à transição  $\pi-\pi^*$ , com uma banda associada de menor intensidade em 497 nm.<sup>141</sup> A presença de uma segunda banda na solução do corante Rodamina 6G é devido a formação de um dímero, tendo sua intensidade acentuada em baixas concentrações.<sup>141</sup>

Figura 5.24. Espectros de absorção da região do ultravioleta-visível obtidos a partir de soluções aquosas dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, ambos na concentração 26  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Desta forma, foi realizado o estudo da atividade fotocatalítica em função da descoloração dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G. Inicialmente foi determinado os parâmetros de variação de massa do catalisador e do efeito do pH no processo fotocatalítico pela descoloração do corante Basic Blue 41. A partir dos

parâmetros otimizados foram realizados outros conjuntos de ensaios fotocatalíticos, envolvendo a descoloração do corante Rodamina 6G, a descoloração de misturas de corantes e a reação fotocatalítica envolvendo mistura de corantes e catalisadores.

### **5.2.1. Atividade fotocatalítica com a variação da quantidade de catalisador na descoloração do corante Basic Blue 41.**

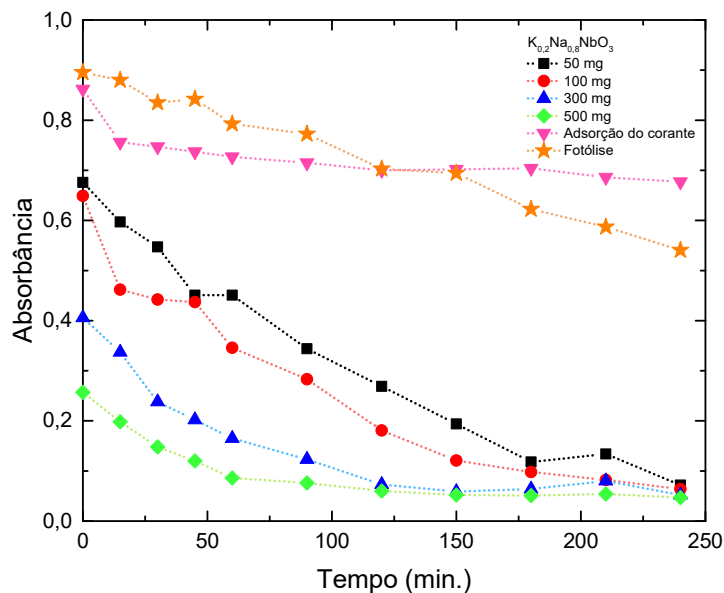
A variação da quantidade de catalisador é o principal parâmetro que afeta diretamente na atividade fotocatalítica, devido ao aumento considerável de sítios ativos na superfície do catalisador.<sup>125</sup> Desse modo, foi investigado inicialmente a atividade fotocatalítica das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  no processo de descoloração do corante Basic Blue 41, com a variação da massa de catalisador sob pH neutro.

#### **5.2.1.1. Efeito da variação da quantidade do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na atividade fotocatalítica.**

Os ensaios fotocatalíticos com a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  foram realizados utilizando as quantidades de 50, 100, 300 e 500 mg do catalisador para a descoloração de 1 L de solução de corante Basic Blue 41 na concentração de  $26 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O pó de  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  apresentou ser altamente disperso em meio aquoso, conferindo à solução caráter básico com pH próximo a 9,0. Dessa forma, foi necessário o ajuste do pH inicial das soluções através da adição de solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , para obter pH neutro.

Inicialmente foi realizado o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção, realizado no período de 60 minutos na ausência de luz ultravioleta. Após este período, o processo fotocatalítico de descoloração do corante Basic Blue 41 foi iniciado. Os resultados obtidos nos processos de fotólise e fotocatalise, com a variação da quantidade de catalisador, estão ilustrados na Figura 5.25.

Figura 5.25. Efeito da quantidade de  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.



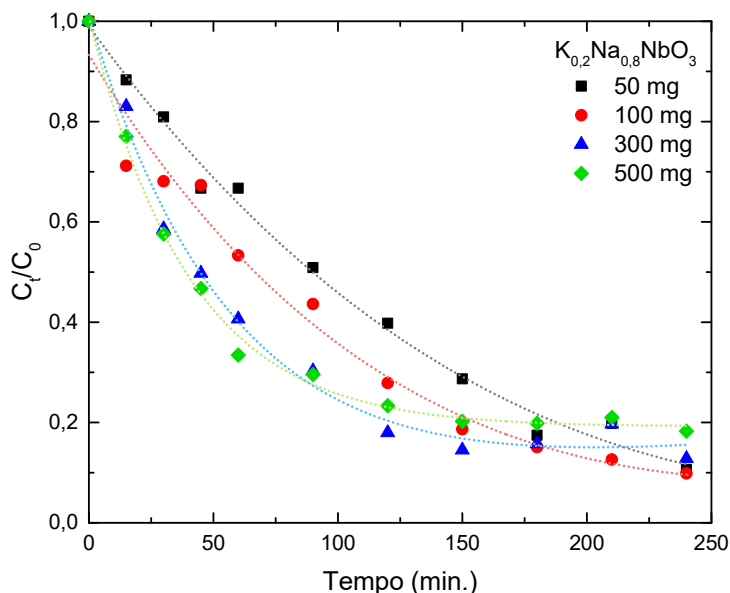
De acordo com a Figura 5.25, conforme a quantidade de catalisador aumenta em solução, é observado no tempo zero que a absorbância do corante decresce, indicando haver uma maior adsorção do corante em maior quantidade de catalisador durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção anterior à fotocatalise. Na Tabela 5.7 estão listadas as porcentagens de adsorção do corante nas partículas.

Tabela 5.7. Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.

Catalisador (mg)	Adsorção (%)	Tempo (min.)
50	24	60
100	27	60
300	55	60
500	71	60

A partir dos dados da Figura 5.25 foi construída a curva do decaimento relativo da concentração de corante com o tempo de irradiação, Figura 5.26.

5.26. Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ), na investigação do efeito da concentração do catalisador  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  na descoloração foto-assistida do corante.



Os pontos experimentais do processo de descoloração seguem uma tendência decrescente em função do tempo. Devido a pequenos desvios experimentais foi empregada a ferramenta *fitting* não-linear para o ajuste de uma curva teórica, que melhor representasse essa tendência. O mesmo procedimento foi adotado para os resultados posteriores.

É observado na Figura 5.26 um aumento da atividade fotocatalítica, proporcional ao aumento da concentração de 50 a 500 mg de catalisador em um período de 90 minutos de reação. A partir do período de 120 minutos de reação, a atividade fotocatalítica para as massas de 300 e 500 mg de catalisador tende a se manter constante, enquanto que as massas de 50 e 100 mg exibem um aumento da atividade fotocatalítica. No final do processo fotocatalítico, no tempo de 240 minutos, as massas de 50 e 100 mg de catalisador apresentam o maior decaimento da concentração relativa do corante Basic Blue 41. A Tabela 5.8 lista as eficiências fotocatalíticas alcançadas com a variação da massa de catalisador.

Tabela 5.8. Efeito da massa de catalisador em função da porcentagem de descoloração.

<b>Catalisador (mg)</b>	<b>Descoloração (%)</b>	<b>Tempo de Fotocatálise (min.)</b>
50	89	240
100	90	240
300	87	240
500	82	240

A diferença entre as eficiências fotocatalíticas observadas com a variação de massa do catalisador, pode estar associado ao aumento de sítios ativos provocado pelo aumento da concentração de catalisador no meio reacional.<sup>142</sup>

O aumento da concentração de catalisador resulta num aumento do número de moléculas de corante adsorvidas na superfície das partículas, como observado no aumento da taxa de adsorção do corante Basic Blue 41 durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção e dessorção, realizado na ausência de luz ultravioleta antes do início da reação fotocatalítica. Portanto, a maior taxa de descoloração observada no período de 90 minutos, para as massas de 300 e 500 mg de catalisador é devido a maior densidade de partículas na área de iluminação durante o processo fotocatalítico.<sup>142</sup> No entanto, ao atingir o máximo da taxa de descoloração, após 120 minutos de reação, o excesso de catalisador no meio reacional não apresentou efeito sobre a atividade fotocatalítica, como observado para as massas de 300 e 500 mg. Além disso, o excesso de catalisador atua no espalhamento da luz, diminuindo a incidência desta sob as partículas adsorvidas, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica.<sup>142</sup> Outro fator que afeta negativamente a atividade fotocatalítica está relacionado à saturação de partículas ativadas, em função do excesso de catalisador, que ocasiona na desativação de moléculas ativas, através de colisões com molécula não-ativas (ou de estado fundamental) e na diminuição de sítios ativos de superfície.<sup>142</sup>

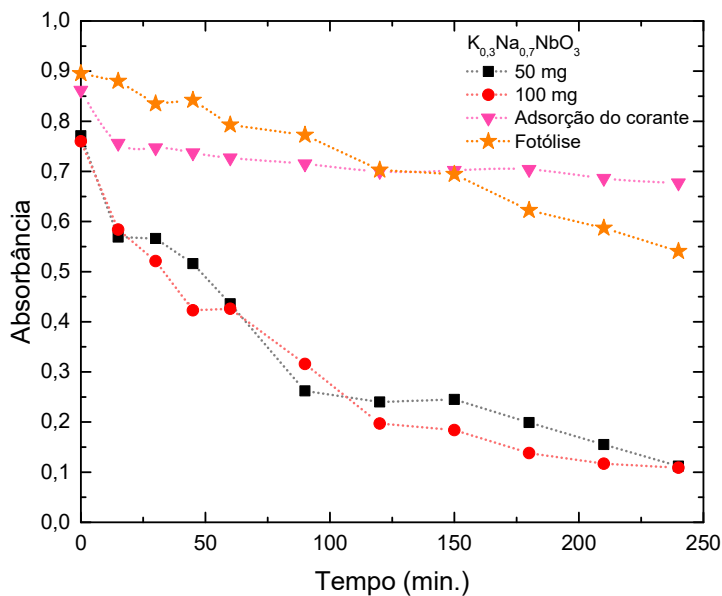
Desse modo, a melhor relação de eficiência fotocatalítica observada com a variação de massa foi obtida com as massas de 50 e 100 mg de catalisador. Portanto, com os resultados obtidos, foi estabelecido para as outras composições a variação de massa entre 50 e 100 mg.

**5.2.1.2. Efeito da variação da quantidade do catalisador  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  na atividade fotocatalítica.**

A atividade fotocatalítica da composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  foi avaliada pela variação das quantidades de 50 e 100 mg de catalisador em meio neutro na descoloração de 1 L de solução de corante Basic Blue 41 na concentração de  $26 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

O mesmo procedimento fotocatalítico realizado para o catalisador  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  foi realizado para o catalisador  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ . Inicialmente, foi estabelecido o equilíbrio de adsorção/dessorção no tempo de 60 minutos na ausência de luz ultravioleta, e em seguida foi realizada a fotocatalise de descoloração do corante Basic Blue 41. Os resultados obtidos durante o processo de fotocatalise na investigação da variação de massa do catalisador estão ilustrados na Figura 5.27.

Figura 5.27. Efeito da quantidade de  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.



O perfil de descoloração para a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  segue um decaimento exponencialmente da absorbância em função do tempo. Além disso, é observado que para ambas as quantidades de catalisador, a adsorção do corante é

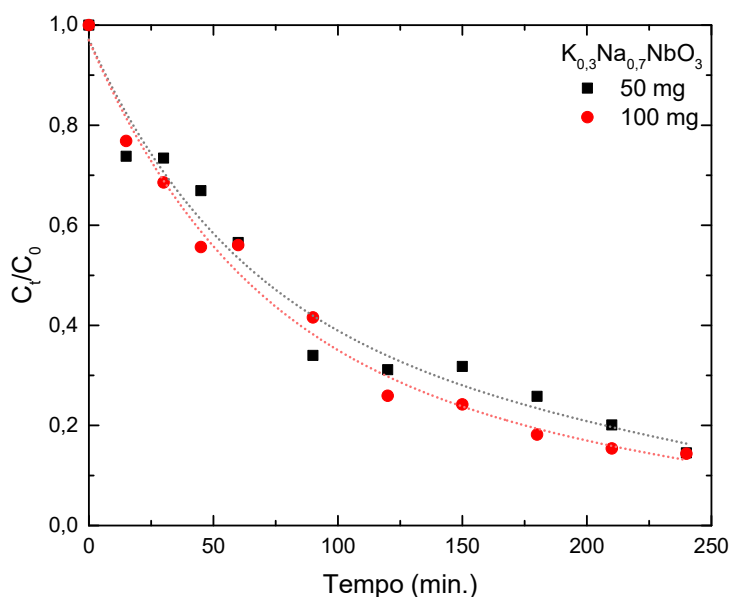
a mesma praticamente. Na Tabela 5.9 estão listadas as porcentagens de adsorção do corante nas partículas.

Tabela 5.9. Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.

Catalisador (mg)	Adsorção (%)	Tempo (min.)
50	14	60
100	15	60

A variação da concentração relativa da descoloração do corante Basic Blue 41 em função do tempo de reação é apresentado na Figura 5.28.

5.28. Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ), na investigação do efeito da concentração do catalisador  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  na descoloração foto-assistida do corante.



A massa de 100 mg apresenta o melhor perfil de descoloração em relação à massa de 50 mg, devido ao aumento de sítios ativos e adsorção de moléculas de corantes, como discutido na seção 5.2.1.1.

A Tabela 5.10 mostra as porcentagens de descoloração no final do período de 240 minutos de reação fotocatalítica catalisada por  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ .

Tabela 5.10. Efeito da quantidade de  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  em função da porcentagem de descoloração do corante Basic Blue 41.

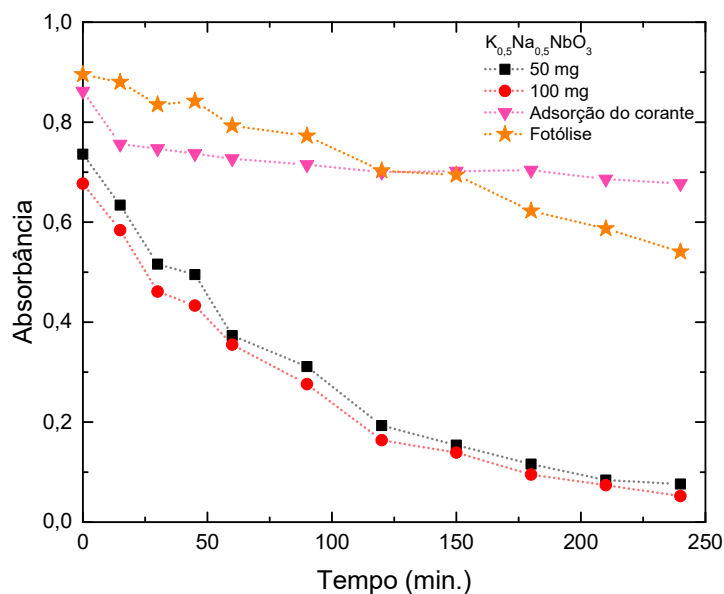
Catalisador (mg)	Descoloração (%)	Tempo de Fotocatálise (min.)
50	85	240
100	86	240

Ambas as massas de 50 e 100 mg de catalisador apresentaram eficiência fotocatalítica próxima entre si na descoloração do corante Basic Blue 41.

**5.2.1.3. Efeito da variação da quantidade do catalisador  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na atividade fotocatalítica.**

A atividade fotocatalítica da composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  segue o mesmo perfil de descoloração do corante Basic Blue 41 em meio neutro, apresentado para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  na variação da quantidade do catalisador. A descoloração do corante Basic Blue 41 pela variação da massa de catalisador  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  é mostrado na Figura 5.29.

Figura 5.29. Efeito da quantidade de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.





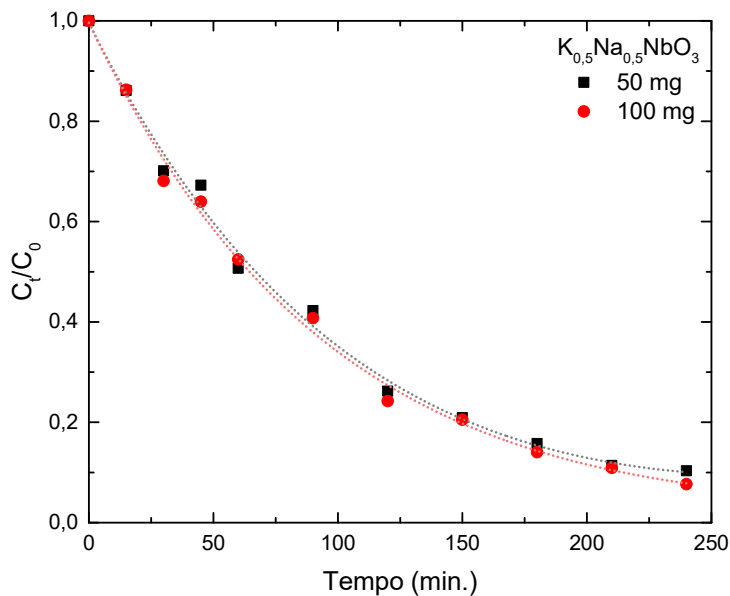
De acordo com a Figura 5.10 e os dados listados na Tabela 5.11, no processo para o estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção, realizado na ausência de luz pelo período de 60 minutos, o corante Basic Blue 41 apresenta uma maior adsorção para a quantidade de 100 mg do catalisador  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

Tabela 5.11. Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.

Catalisador (mg)	Adsorção (%)	Tempo (min.)
50	18	60
100	24	60

A partir do decaimento relativo da concentração do corante (Figura 5.30), o aumento de 50 mg para 100 mg de catalisador pouco influencia no aumento da atividade fotocatalítica, apresentando uma mesma eficiência fotocatalítica em torno de 60 minutos de reação; embora após 60 minutos, haja um pequeno aumento contínuo da atividade fotocatalítica para a quantidade de 100 mg, até o fim da reação em 240 minutos.

5.30. Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 no decorrer do tempo ( $C/C_0$ ), na investigação do efeito da concentração do catalisador  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na descoloração foto-assistida do corante.



A Tabela 5.12 mostra a massa de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  em função da porcentagem de descoloração. De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.8, o  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  apresenta uma diferença de 2,0% da eficiência de descoloração entre as massas de 50 mg e 100 mg ao final do processo fotocatalítico.

Tabela 5.12. Efeito da quantidade de catalisador em função da porcentagem de descoloração.

Catalisador (mg)	Descoloração (%)	Tempo de Fotocatálise (min.)
50	90	240
100	92	240

### 5.2.2. Efeito da variação do pH inicial da solução na atividade fotocatalítica.

Na fotocatalise, o pH da solução pode influenciar em vários parâmetros na atividade fotocatalítica, dentre eles destaca-se o processo de adsorção, mudança da carga superficial do catalisador e geração de radicais em solução.<sup>115,116,143</sup>

Esta seção é dedicada à análise da atividade fotocatalítica das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na descoloração do corante Basic Blue 41 com a variação do pH inicial da solução.

De acordo com os resultados obtidos pela variação da massa de catalisador, foi observado que para a quantidade de 100 mg de catalisador há uma melhor curva descoloração do corante Basic Blue 41 com a melhor eficiência fotocatalítica. Portanto, na investigação do efeito do pH da solução sob a atividade fotocatalítica das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na descoloração do corante Basic Blue 41, foi empregado a quantidade de 100 mg de catalisador nos ensaios fotocatalíticos.

#### 5.2.2.1. Atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em pH neutro.

Esta seção reúne os resultados da fotocatalise realizada em pH 7,0 e em duplicata para os catalisadores  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , na

descoloração de 1 L de solução de corante Basic Blue 41 na concentração de  $26 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Devido ao caráter básico dos niobatos de sódio e potássio, o pH inicial da solução foi ajustado para 7,0, por meio da neutralização da solução por ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura 5.31 mostra como modelo a descoloração do corante Basic Blue 41 catalisada pelo  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$  em função do tempo de pirólise. A atividade fotocatalítica dos catalisadores  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$  e  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  foi acompanhada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, obtendo-se o decaimento da absorbância na descoloração do corante Basic Blue 41 em meio neutro em função do tempo, apresentado na Figura 5.32.

Figura 5.31. Imagem das alíquotas obtidas durante o ensaio fotocatalítico do catalisador  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$  na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 7,0.

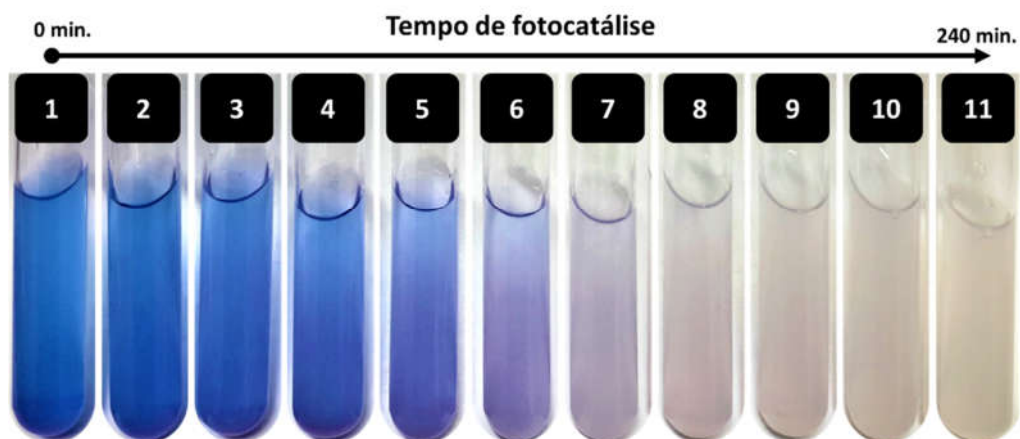
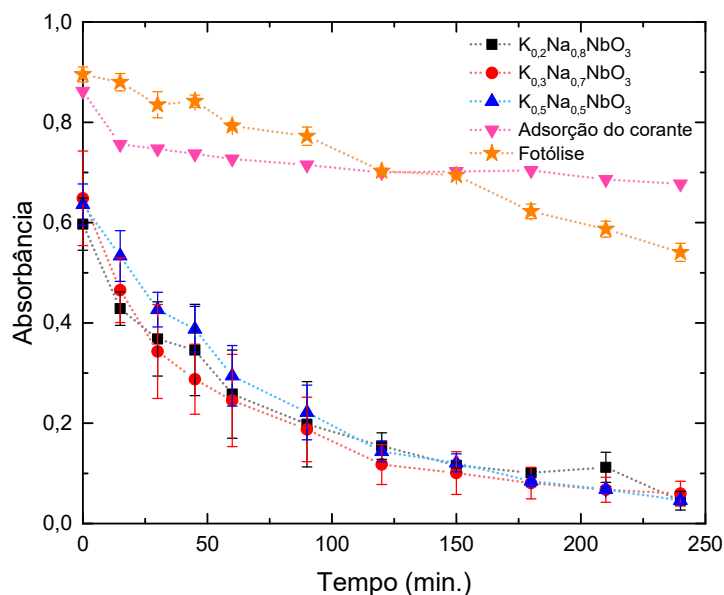


Figura 5.32. Atividade fotocatalítica dos catalisadores  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 7,0.



A partir da Figura 5.31 foi estimado a taxa de adsorção do corante Basic Blue 41 no tempo zero para cada catalisador investigado. As adsorções estão listadas na Tabela 5.12.

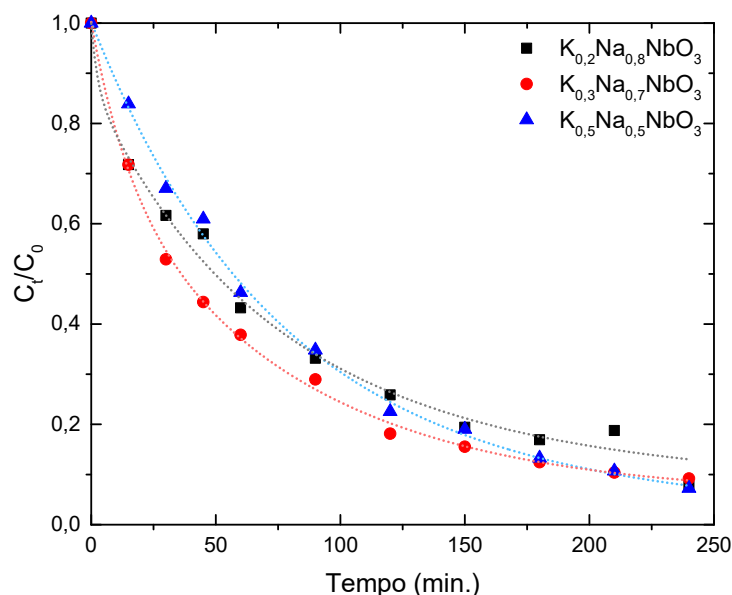
Tabela 5.13. Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.

Catalisador (mg)	Adsorção (%)	Tempo (min.)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	33	60
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	28	60
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	29	60

O catalisador  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  apresenta a maior taxa de adsorção do corante durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro, enquanto que os catalisadores  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  exibem a menor taxa de adsorção.

De acordo com a Figura 5.33, pela variação da concentração relativa do corante durante o processo fotocatalítico, a composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  segue uma descoloração relativamente maior do corante Basic Blue 41 em meio neutro, em relação as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ .

5.33. Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 em meio neutro no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ).



A eficiência fotocatalítica das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na descoloração do corante Basic Blue 41 em meio neutro são mostrados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Efeito da dopagem em função da porcentagem de descoloração em pH 7,0.

Catalisador	Descoloração (%)	Tempo de Fotocatálise (min.)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	92	240
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	91	
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	93	

A curva de descoloração para as três composições estudadas não apresenta uma tendência da taxa de descoloração a se manter constante, indicando que o processo de fotocatalise necessita de um tempo superior a 240 horas para total descoloração do corante Basic Blue 41. Isso pode estar associado com a modificação do pH da solução para meio ácido durante a reação de fotocatalise, podendo ocasionar na mudança da carga superficial das partículas, implicando na diminuição de adsorção do corante à superfície da partícula e por fim, resultando no retardamento do processo de descoloração do corante.<sup>115-117,143</sup>

Como o processo fotocatalítico em pH neutro não exibe influência de radicais, a não ser aqueles gerados durante o processo, fatores como tamanho médio de cristalito, tamanho e morfologia de partícula, área superficial e porosidade passam a compor o grupo de parâmetros que influenciam na atividade fotocatalítica do material.

De acordo com a literatura, a atividade fotocatalítica de materiais semicondutores é proveniente de distorções presentes na estrutura, as quais contribuem para uma maior polarização no material.<sup>133,144</sup> O efeito das distorções e sua correlação com a polarização foi investigada para os materiais  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  de estrutura perovskita e  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  de estrutura do tipo tungstênio-bronze, visto que ambos os materiais apresentaram a formação de dois tipos de octaedros distintos em suas estruturas respectivas. No material  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ , a atividade fotocatalítica foi atribuída às distorções nos octaedros da estrutura, sendo que octaedros com maior grau de distorção contribuía para maior interação entre os substratos adsorvidos na superfície do material, resultando num aumento do processo de oxidação direta.<sup>144</sup> Para o material  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , a atividade fotocatalítica foi atribuída ao deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro na estrutura tungstênio-bronze em função do tempo de tratamento térmico dos pós precursores, o qual foi observado que nos pós de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , obtidos em uma menor temperatura, apresentaram uma maior atividade fotocatalítica devido a um maior deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro e, portanto, maior polarização.<sup>133</sup> O deslocamento do nióbio no octaedro ( $\Delta z$ ) foi relacionado por meio das distâncias de ligações Nb–O com os oxigênios apicais.<sup>133</sup> De modo análogo, foi possível fazer essa mesma relação para os pós de niobatos de sódio e potássio sintetizados nesse trabalho. Assim, o fator de deslocamento do nióbio ( $\Delta z$ ) pode ser estimado pela seguinte relação:

$$\Delta z = \{[Nb - O2] - [Nb - O1]\} \quad (14)$$

De acordo com a equação 14 e a Tabela 5.5 (item 5.1.4), foi obtido o valor de  $\Delta z$  de  $49,1 \times 10^{-3}$  Å,  $10,2 \times 10^{-3}$  Å e  $51,3 \times 10^{-3}$  Å para os pós  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$  e  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ , respectivamente. Pelos valores obtidos de  $\Delta z$ , as composições  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$  e  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  exibem maior deslocamento do nióbio a

partir do centro do octaedro, resultando em uma maior polarização. Relacionando os valores de  $\Delta Z$  com os dados da Tabela 5.13 para a eficiência fotocatalítica das composições, é observado que as maiores eficiências fotocatalíticas são pertencentes às composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , as quais apresentam maior polarização. Nesse sentido, a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  apresenta a menor atividade fotocatalítica dentre as três composições, acompanhado de uma menor polarização. Dessa forma, é possível que a atividade fotocatalítica esteja relacionada com os deslocamentos do nióbio a partir do centro do octaedro, o qual leva as ligações Nb-O no plano axial, Nb-O1 e Nb-O2, a desempenharem papéis importantes na fotocatalise, sendo que o aumento das distâncias de ligação Nb-O pode estar associado com um aumento da densidade de cargas na superfície do material, resultando em uma maior atividade fotocatalítica.<sup>133</sup>

Sob aspecto morfológico de partículas, a alta atividade fotocatalítica dos pós de niobatos de sódio e potássio pode ser atribuída à superfície rugosa e porosa das partículas, bem como às partículas ocas, além do caráter hidrofílico causado pela presença de potássio.<sup>125,144</sup>

#### **5.2.2.2. Atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em pH básico.**

Os pós das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , quando adicionadas à solução do corante Basic Blue 41, apresentam comportamento básico. A solução contendo o  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  apresentou um pH 9,3, enquanto as soluções contendo as composições  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  apresentaram pH próximos a 10,33 e 11,00, respectivamente. Para os ensaios fotocatalíticos em meio básico foi selecionado o pH 10,00, e o pH das soluções foi ajustado através da adição de solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de potássio (KOH) e de solução de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), conforme o necessário. O ajuste foi acompanhado por meio de pHmetro digital. Os ensaios fotocatalíticos em meio básico foram realizados em duplicata e o processo foi acompanhado por meio da descoloração de 1 L de solução de corante Basic Blue 41 na concentração de 26  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

As partículas dispersas em solução permaneceram por 60 minutos na ausência de luz para estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção, as taxas obtidas de adsorção estão listadas na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.

Catalisador (mg)	Adsorção (%)	Tempo (min.)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	38	60
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	66	60
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	71	60

Com a mudança do pH para básico a adsorção do corante ao catalisador aumentou, obtendo-se uma maior adsorção no catalisador  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , enquanto o catalisador  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  exibe a menor taxa de adsorção.

A descoloração do corante Basic Blue 41 no processo fotocatalítico em meio básico é mostrado na Figura 5.34.

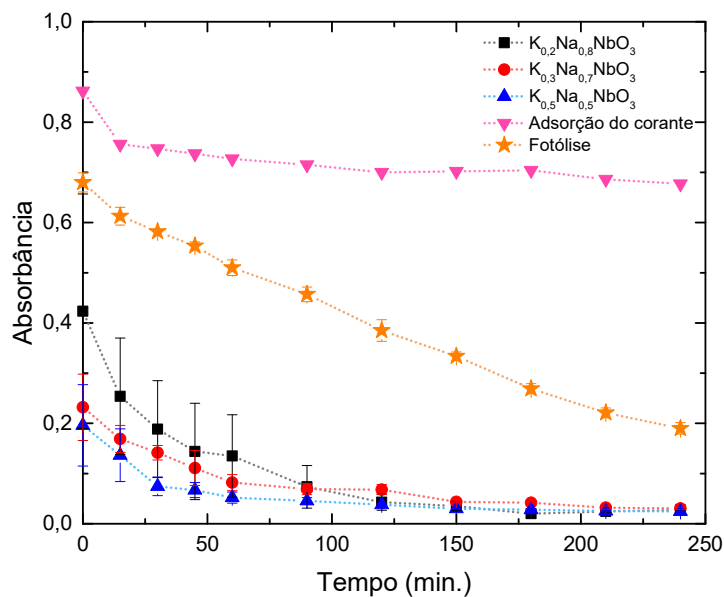
Figura 5.34. Imagem das alíquotas obtidas durante o ensaio fotocatalítico do catalisador  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 10,0.



O processo fotocatalítico foi acompanhado por meio da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e as curvas de decaimento da absorbância são mostradas na Figura 5.35.

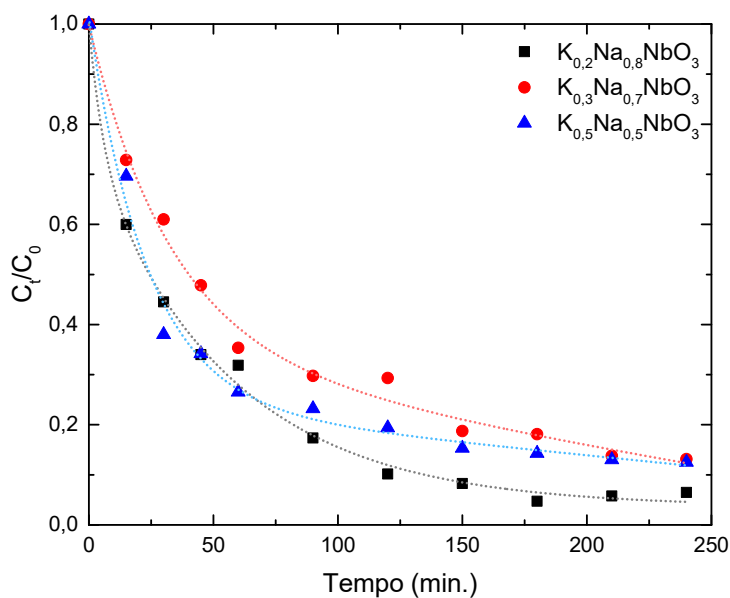


Figura 5.35. Efeito do pH básico no processo fotocatalítico oxidativo na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.



De acordo com a Figura 5.35 foi construída um gráfico de decaimento relativo da concentração do corante em função do tempo de reação fotocatalítica, mostrada na Figura 5.36.

5.36. Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 em meio básico no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ).



A partir da Figura 5.36 e os resultados listados na Tabela 5.16, a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  apresenta o melhor resultado no processo de descoloração do corante Basic Blue 41 em meio básico, com a curva de descoloração tendendo a se manter constante após 120 minutos de reação.

Tabela 5.16. Efeito do pH básico no processo oxidativo de descoloração do corante Basic Blue 41.

Catalisador	Descoloração (%)	Tempo de Fotocatálise (min.)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	68	60
	90	120
	95	180
	94	240
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	65	60
	71	120
	82	180
	87	240
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	73	60
	81	120
	86	180
	88	240

A composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  exibe uma menor eficiência fotocatalítica, quando comparado com a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , e uma maior eficiência fotocatalítica, se comparada com a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , durante todo o período de reação fotocatalítica.

Os resultados obtidos mostram uma eficiência maior no processo de descoloração do corante pelo catalisador  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , através da alta taxa de descoloração, em um tempo menor (180 min.) ao exibido para a reação processada em pH neutro (240 min.). Entretanto, a eficiência fotocatalítica das composições  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  é pouco alterada com a mudança de pH da solução.

O corante Basic Blue 41 apresenta a característica de ser catiônico, tendo a sua adsorção melhorada em pH básico.<sup>145,146</sup> Assim, o ajuste do pH inicial da solução do corante, pode ter contribuído para maior interação das partículas do catalisador com o corante, podendo resultar em maior adsorção (Tabela 5.15) e, portanto, maior atividade fotocatalítica.<sup>146</sup>

Os sistemas de niobatos de sódio estudados apresentam atividade fotocatalítica na presença de radiação ultravioleta, a qual pode ser proveniente da

polarização no material por meio do deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro, conforme discutido na seção 5.2.2.1. A diferença entre as atividades fotocatalíticas observadas sob pH básico pode estar associada a um maior deslocamento do nióbio nas composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . No entanto, foi observado que a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  apresenta a maior eficiência fotocatalítica em meio básico, o qual pode estar relacionado ao fato de que, com o ajuste do pH inicial da solução, há uma maior concentração de hidroxilas na fotocatalise com o  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , devido este apresentar uma basicidade relativamente menor em relação às composições  $K_{0,3}Na_{0,3}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . A presença de hidroxilas, em reação fotocatalítica, é o principal responsável pelas reações de oxidação em processos fotocatalíticos.<sup>84</sup> Portanto, é possível que o relativo excesso de basicidade e formação de grupos hidroxilas atue no processo de fotocatalise da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , como um co-catalisador, o que auxilia a explicar a alta porcentagem de descoloração em um menor tempo em relação às outras composições. Além disso, em meio básico a interação catalisador e corante é aumentada, possibilitando em partículas com maior porosidade um aumento de moléculas de corante adsorvidas na superfície da partícula, bem como no interior de partículas ocas, como as apresentadas pela composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , onde foi observado uma maior presença de partículas porosas e ocas.

Processos fotocatalíticos são amplamente reportados na literatura e compreendem um número considerável de investigações da atividade fotocatalítica de semicondutores. Dentre esses estudos, a utilização de corantes é um meio comum para avaliação da atividade fotocatalítica. Entretanto, devido às condições experimentais variarem, como o tipo de corante, a fonte de irradiação, o reator fotocatalítico e a concentração de catalisador, uma comparação direta com os valores encontrados na literatura torna-se difícil de ser feita. Baseando-se em condições similares às realizadas neste trabalho, foi possível obter alguns trabalhos relacionados com a atividade fotocatalítica na descoloração do corante Basic Blue 41.

De acordo com o trabalho apresentado por Baran<sup>147</sup> *et al.*, foi investigado a atividade fotocatalítica do  $TiO_2$  na descoloração do corante Basic Blue 41, por meio da adição de  $FeCl_3$ . Segundo este trabalho, o ensaio foi conduzido utilizando uma solução de 100 mL do corante Basic Blue 41 em meio ácido, na concentração de 0,1

mmol L<sup>-1</sup>, onde foi disperso 2,5 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. No estudo também foram realizados ensaios com a junção de TiO<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub> nas concentrações 2,5 g L<sup>-1</sup> e 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente. O processo fotocatalítico foi realizado em um período de 15 minutos sob radiação UV, proveniente de 4 lâmpadas de UV com comprimento de onda máximo de 366 nm. Durante o processo, foi observado que há uma diminuição de 30% da absorbância do corante antes do início da reação fotocatalítica, o qual foi atribuído a uma degradação prévia causada pelo FeCl<sub>3</sub>. A melhor eficiência fotocatalítica foi obtida com o TiO<sub>2</sub> com 97,1% de degradação do corante, seguido da junção TiO<sub>2</sub>|FeCl<sub>3</sub> com 48,6% de eficiência, e por fim, o FeCl<sub>3</sub> apresentou uma eficiência de 51,2%.

Em outro estudo, envolvendo a descoloração do corante Basic Blue 41, foi reportado por Mahmoodi<sup>148</sup> *et al.*, a atividade fotocatalítica de estrutura metalo-orgânico (MOF-199) sob irradiação UV (9 W). O catalisador MOF-199 exibiu a melhor atividade fotocatalítica nas condições de 0,04 g de catalisador disperso em 500 mL de solução do corante na concentração de 15 mg L<sup>-1</sup> em meio ácido. Em um período de 180 minutos foi obtido uma degradação de 99% do corante.

Além disso, em um segundo estudo, Mahmoodi<sup>149</sup> *et al.*, reporta uma reação fotocatalítica realizada em um reator cilíndrico, no qual foi utilizada uma solução de 800 mL de solução de corante Basic Blue 41. O sistema foi irradiado por luz UV (9 W) em um período de 180 minutos, onde obteve-se a melhor eficiência fotocatalítica, 72% de degradação, para a quantidade de 0,02 g de catalisador, disperso em solução de corante a 20 ppm, em pH = 4,0 e 8,5.

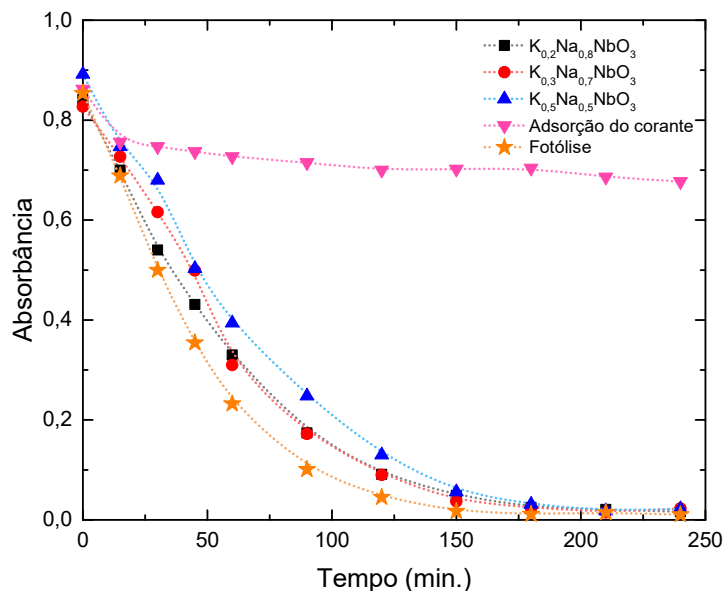
No entanto, além de uma comparação dos resultados apresentados na literatura, com os resultados obtidos neste trabalho dos niobatos de sódio e potássio, as condições experimentais reportadas nos trabalhos da literatura apresentam algumas diferenças experimentais, o que torna essa comparação complexa.

### 5.2.2.3. Atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em pH ácido.

Os ensaios fotocatalíticos em pH ácido foram realizados através do ajuste do pH inicial da solução, pela adição de solução de ácido nítrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , para obtenção de uma solução com pH 3,0. A adsorção do corante Basic Blue 41 à superfície do catalisador em meio ácido e na ausência de luz ultravioleta foi de aproximadamente 5% após 60 minutos. A alteração do pH para meio ácido influenciou diretamente nas interações eletrostáticas do corante com a superfície do catalisador. Este fenômeno está relacionado com a carga superficial das partículas, também observado para outros materiais, como o óxido de Titânio ( $TiO_2$ ).<sup>143-146,150-152</sup> Com a diminuição do pH da solução, as cargas superficiais das partículas são modificadas, podendo ser neutralizadas ou adquirirem carga positiva. Devido o corante Basic Blue 41 ser catiônico, o processo de adsorção é inibido por meio da repulsão eletrostática entre o corante e o catalisador.

Conseqüentemente, é observado na Figura 5.37, que as amostras  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,3}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  não apresentam atividade fotocatalítica na descoloração do corante Basic Blue 41 em meio ácido, devido ao processo de fotólise ser superior ao processo fotocatalítico das amostras. Portanto, as partículas dispersas no meio atuam como espalhadoras da luz, e o processo de fotólise passa a ser predominante no meio.

Figura 5.37. Efeito do pH ácido no processo fotocatalítico oxidativo na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.



De acordo com a Tabela 5.18, as porcentagens de descoloração obtidas para as composições no processo fotocatalítico são similares, o que confirma que o processo é totalmente dependente das espécies em solução, provenientes do ajuste do pH.

Tabela 5.17. Efeito de descoloração em função do pH ácido no processo oxidativo de descoloração do corante Basic Blue 41.

Catalisador	Descoloração (%)	Tempo de Fotocatálise (min.)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	61	60
	89	120
	97	180
	98	240
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	63	60
	89	120
	97	180
	97	240
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	56	60
	85	120
	97	180
	98	240

### 5.2.3. Investigação do potencial fotocatalítico dos sistemas $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na descoloração do corante Rodamina 6G em meio básico.

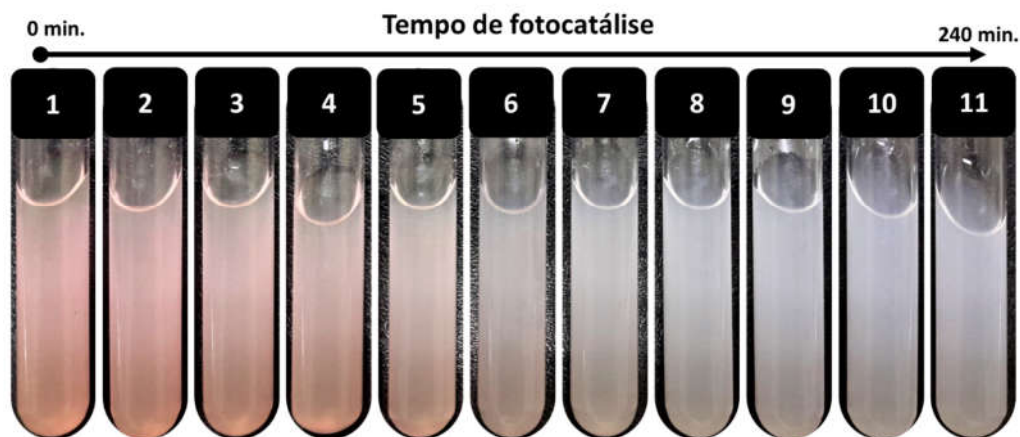
Nesta seção busca-se investigar o potencial fotocatalítico das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na descoloração do corante Rodamina 6G. A fotocatalise da descoloração do corante Rodamina 6G foi realizada em meio básico, a fim de comparar com os resultados obtidos na descoloração do corante Basic Blue 41. Ademais, o ensaio fotocatalítico envolvendo a Rodamina 6G fornecerá suporte na compreensão dos ensaios de descoloração em mistura de corantes.

Os testes fotocatalíticos foram realizados na descoloração de diferentes corantes, de modo a avaliar a especificidade do catalisador. Desta forma, os ensaios fotocatalíticos foram realizados em duplicata, utilizando 1L de solução de corante Rodamina 6G na concentração de  $10,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Devido ao corante Rodamina 6G exibir alta absorção mesmo em baixas concentrações, foi observado que na concentração de  $26 \mu\text{mol L}^{-1}$ , a banda de absorção do corante exibe alta intensidade com extrapolação do limite de detecção no espectrofotômetro (Figura 5.24). Desse modo, foi determinado como melhor condição experimental a concentração de  $10,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  do corante Rodamina 6G para os ensaios fotocatalíticos.

A massa de catalisador utilizada nos ensaios foi de 100 mg, conforme estabelecido nos ensaios fotocatalíticos com o corante Basic Blue 41. O pH inicial da solução foi ajustado por meio da adição de uma solução de KOH na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

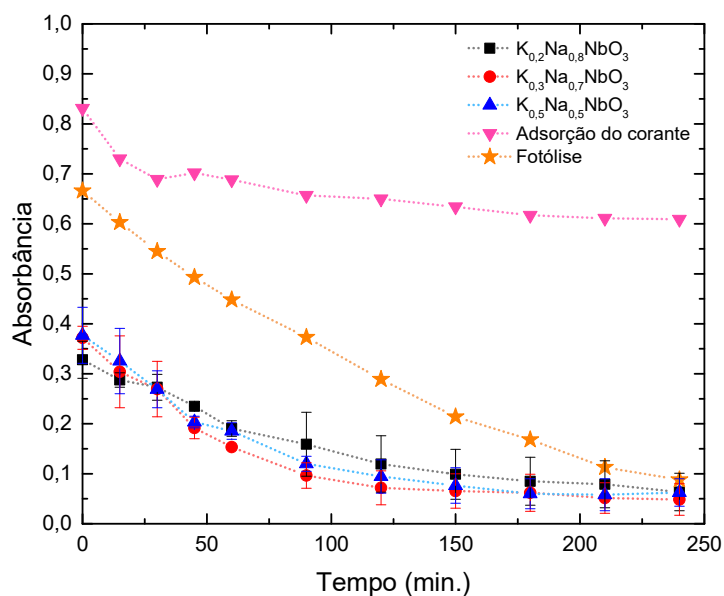
As partículas dispersas em solução permaneceram por 60 minutos na ausência de luz para estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção, e em seguida foi iniciado o processo catalítico foto-assistido por luz ultravioleta. A Figura 5.38 mostra como modelo, a descoloração do corante pelo  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  ao longo do tempo de reação catalítica foto-assistida por luz ultravioleta.

Figura 5.38. Imagem das alíquotas obtidas durante o ensaio fotocatalítico do catalisador  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  na descoloração do corante Rodamina 6G em pH 10,0.



A curva de descoloração obtida no processo fotocatalítico com o corante Rodamina 6G é mostrada na Figura 5.39. Os catalisadores exibem uma taxa de descoloração relativamente maior do que a fotólise. A proximidade da curva de fotólise com as curvas fotocatalíticas pode indicar certo grau de dificuldade na descoloração do corante Rodamina 6G, o qual pode estar relacionado com as interações eletrostáticas corante/catalisador em meio básico.<sup>153</sup>

Figura 5.39. Processo fotocatalítico oxidativo na eficiência de descoloração do corante Rodamina 6G em meio básico.





A partir da Figura 5.39, foi obtido a porcentagem de adsorção do corante Rodamina 6G nos catalisadores  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . A Tabela 5.18 lista as porcentagens de adsorção por catalisador.

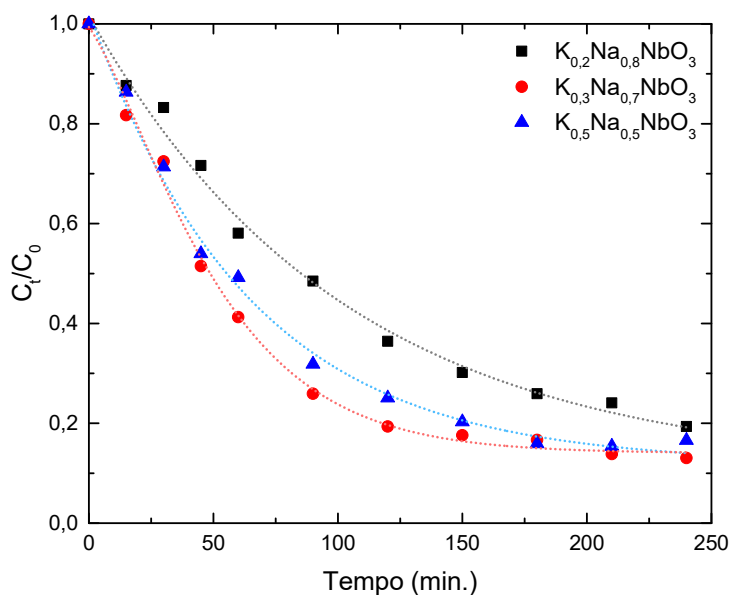
Tabela 5.18. Adsorção do corante Rodamina 6G durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.

Catalisador (mg)	Adsorção (%)	Tempo (min.)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	51	60
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	44	60
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	43	60

Segundo as taxas de adsorção listadas na Tabela 5.18, o catalisador  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  apresenta maior adsorção do corante Rodamina 6G. No entanto, os catalisadores  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  apresentam uma adsorção relativamente menor.

De acordo com a Figura 5.40, foi construída a curva de decaimento relativo da concentração do corante durante o processo fotocatalítico.

5.40. Variação da concentração relativa do corante Rodamina 6G em meio básico no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ).



Os diferentes decaimentos relativos da concentração do corante, apresentados pelos catalisadores na descoloração da Rodamina 6G, não

apresentam uma relação direta com as taxas de adsorção do corante apresentadas na Tabela 5.19. Ainda, devido à proximidade entre as taxas de adsorção obtidas, torna-se difícil uma comparação direta entre a atividade fotocatalítica e a adsorção do corante.

Tabela 5.19. Porcentagens de descoloração do corante Rodamina 6G na concentração de 10,4  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em meio básico pelos catalisadores  $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ ,  $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$  e  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ .

Catalisador	Descoloração (%)	Tempo de Fotocatálise (min.)
$\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$	42	60
	63	120
	74	180
	80	240
$\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$	59	60
	81	120
	83	180
	87	240
$\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$	51	60
	75	120
	84	180
	83	240

Além disso, quando comparadas as eficiências fotocatalítica entre a descoloração do corante Basic Blue 41 e do corante Rodamina 6G, é possível que, a diminuição da eficiência fotocatalítica das composições, quando alterado o tipo de corante utilizado na fotocatalise, pode estar relacionado ao fato de que o corante Basic Blue 41 apresente uma maior adsorção no catalisador frente ao corante Rodamina 6G. Desse modo, a descoloração do corante Rodamina 6G pode ser governado majoritariamente pelo processo de adsorção e dessorção na partícula do catalisador.

Baseando-se em condições similares às realizadas neste trabalho, foi possível obter alguns trabalhos na literatura, relacionados com a atividade fotocatalítica na descoloração do corante Rodamina 6G.

Rasheed<sup>154</sup> *et al*, por exemplo, investigaram a eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  na descoloração da Rodamina 6G. A reação foi processada em reator fotocatalítico em formato cilíndrico do tipo Pyrex, utilizando 100 mg de  $\text{TiO}_2$  disperso em 100 mL

de solução do corante (de acordo com os espectros apresentados no trabalho, a concentração deve ser próxima a  $11 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), o qual foi irradiado por luz UV, obtendo uma eficiência de degradação em 90,14% após 180 minutos de reação.

Outro estudo realizado com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), apresentado por Kansal<sup>155</sup> *et al.*, contou com a avaliação de outros tipos de óxidos como catalisadores, dentre eles  $\text{SnO}_2$ , CdS, ZnO e ZnS na avaliação da descoloração dos corantes alaranjando de metila e rodamina 6G. Os testes foram realizados em vaso reacional encamisado de 500 mL, com refrigeração líquida e agitação magnética. O pH da solução foi variado entre 2,0 e 10,0, mantendo-se fixa a concentração da solução de corante em  $25 \text{ mg L}^{-1}$  e a concentração de catalisador em  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ . O procedimento foi realizado em um período de 3 horas, sob irradiação UV (30 W), tendo como comprimento máximo de onda de 365 nm. A melhor eficiência fotocatalítica na descoloração do corante rodamina 6G, alcançada para cada catalisador, correspondeu a uma faixa diferente do pH investigado, obtendo-se para o  $\text{TiO}_2$  maior atividade fotocatalítica em  $\text{pH} = 4,0$ . Já o ZnO apresentou maior eficiência fotocatalítica em  $\text{pH} = 10,0$ , por fim,  $\text{SnO}_2$ , ZnS e CdS exibiram melhor eficiência fotocatalítica em  $\text{pH} = 8,0$ . Dentre os catalisadores, o ZnO apresentou a melhor atividade fotocatalítica quando comparado com os outros catalisadores. De acordo com Kansal, a eficiência fotocatalítica em  $\text{pH} 10,0$  segue a ordem: ZnO ( $\sim 100\%$ ) >  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 30\%$ ) > CdS ( $\sim 20\%$ ) > ZnS ( $\sim 18\%$ ) >  $\text{SnO}_2$  ( $\sim 15\%$ ).

Silva<sup>156</sup> *et al.*, investigou também a descoloração da rodamina 6G por meio de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  na condição de 0,1 g de catalisador disperso em 100 mL de corante na concentração de  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Os ensaios fotocatalíticos foram realizados sob irradiação por meio de uma lâmpada de Xe (500W). Nesse estudo foi alcançado uma eficiência fotocatalítica de 95% no período de 120 minutos de reação.

Em um mesmo período de reação, apresentado por Silva, Sudrajat<sup>157</sup> reportou as atividades fotocatalíticas do ZnO e  $\text{Zr}_2\text{O}$  dopados por nitrogênio sob diferentes fontes de irradiação, dentre elas o UVC. Os catalisadores foram utilizados na concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$  dispersos em solução de corante na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em meio neutro. Os óxidos ZnO e  $\text{Zr}_2\text{O}$ , ambos dopados por nitrogênio, exibiram uma eficiência fotocatalítica de 94,3% e 76,5%, respectivamente. Mostrando uma eficiência superior aos óxidos ZnO e  $\text{Zn}_2\text{O}$  puros, com uma eficiência de 74,3% e 61,5%, respectivamente.

Dados mais expressivos foram apresentados por Ravindar<sup>158</sup> *et al.*, na investigação da atividade fotocatalítica de heteroestruturas de  $\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$  funcionalizadas por nanopartículas bimetálicas de RhNi. O procedimento fotocatalítico foi realizado em meio neutro para 100 mL de solução de rodamina 6G na concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , onde foi dispersado 10 mg do catalisador. O sistema foi irradiado sob UV-Vísivel (lâmpada de Xenônio, 300 W) com intensidade fixada em  $70 \text{ W cm}^{-2}$ . As heteroestruturas estudadas apresentaram melhor eficiência fotocatalítica após 18 minutos de reação, obtendo-se 96% de descoloração para RhNi/ $\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$ , seguido do  $\text{Bi}_2\text{YO}_4\text{Cl}$  com 80%, e por fim, BiOCl com 55% de eficiência.

Outro estudo apresentando uma maior atividade fotocatalítica em um menor tempo de reação é apresentado por Kaur<sup>159</sup> *et al.*, envolvendo a aplicação de QD/Eu-MOFs (*quantum-dot Eu hybrid structures of metal organic frameworks*) na fotocatalise heterogênea. O estudo foi conduzido sob irradiação UV por meio de uma lâmpada de mercúrio (125 W) de alta pressão de vapor, com comprimento de onda principal em 365 nm. Os ensaios foram realizados por meio da mistura de 5 mL de catalisador ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e corante rodamina 6G ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ) em um período total de 50 minutos, obtendo-se uma porcentagem de degradação de 98%.

Apesar dos estudos apresentados na literatura apresentarem resultados similares e outros mais expressivos, uma comparação direta dos resultados apresentados neste trabalho dos niobatos de sódio e potássio, com os resultados apresentados da literatura, se torna inviável, devido as condições experimentais diferirem entre si, como morfologia da partícula, volume da solução de corante, fonte de irradiação, dentre outros.

#### **5.2.4. Investigação do potencial fotocatalítico dos sistemas $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ , $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$ e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ na descoloração da mistura de corantes, Basic Blue 41 com Rodamina 6G em meio básico.**

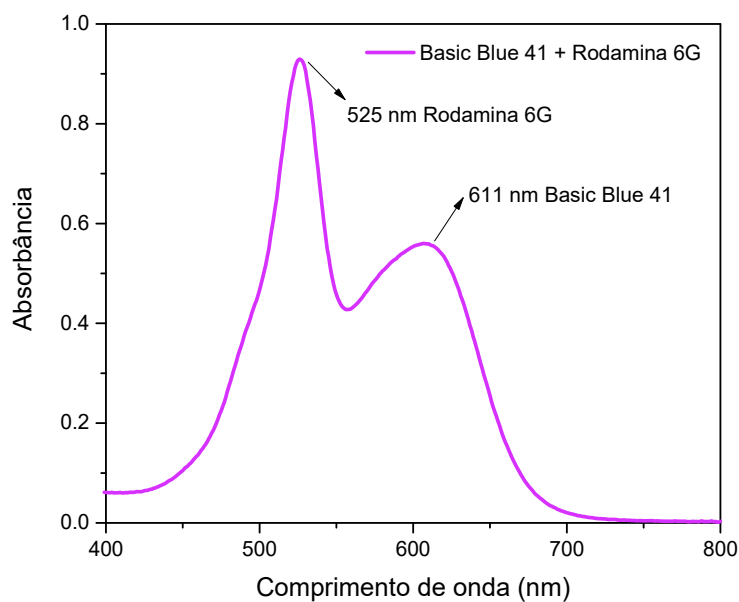
A utilização de mistura de corantes na fotocatalise busca uma aproximação a sistemas reais de poluição.<sup>160</sup> Nesse sentido, a utilização de catalisadores em

sistemas que se aproximem cada vez mais de situações reais, se torna um meio interessante na avaliação da eficiência do catalisador.

Os ensaios fotocatalíticos, envolvendo mistura de corantes, foram realizados por meio da descoloração em meio básico de uma solução contendo os corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G.

A Figura 5.41 mostra o espectro de absorção na região do ultravioleta-visível obtido a partir da mistura dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G. A descoloração da mistura de corantes foi acompanhada pela diminuição das absorbâncias relacionadas às bandas em 611 nm e 525 nm dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, respectivamente.

Figura 5.41. Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível obtidos a partir da solução aquosa da mistura de corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, nas concentrações  $26 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $10,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

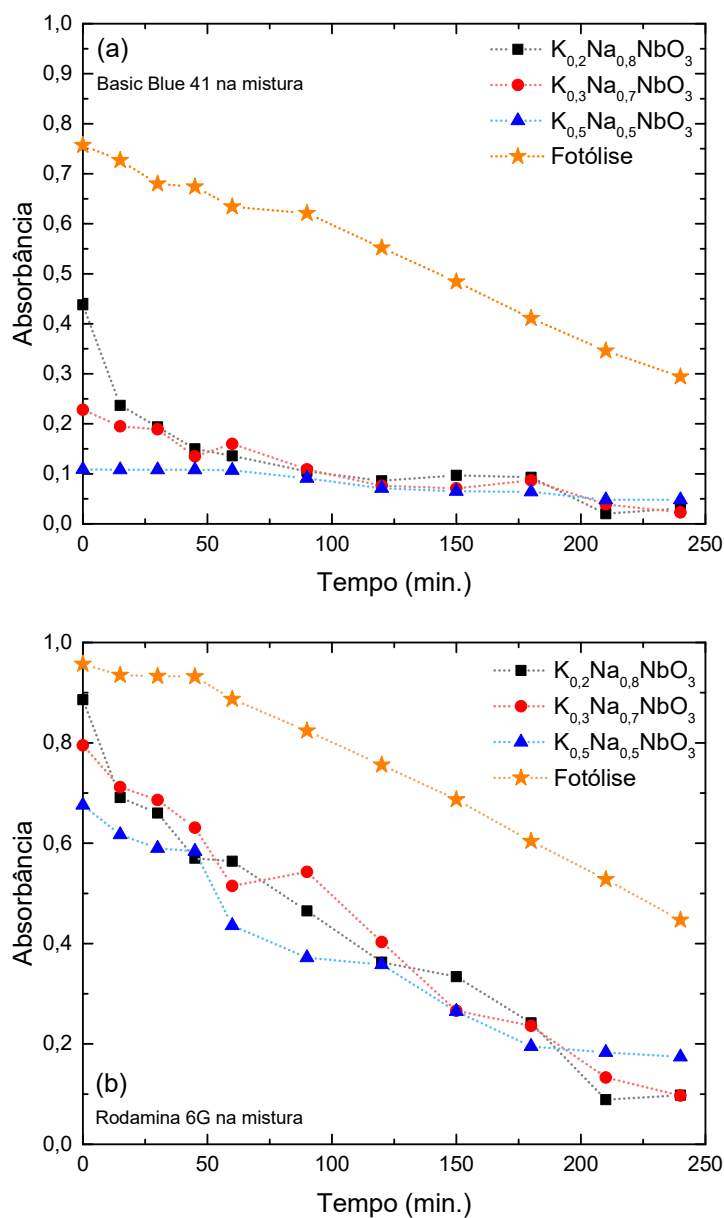


A massa de catalisador utilizada nos ensaios foi de 100 mg, conforme estabelecido nos ensaios fotocatalíticos realizados com o corante Basic Blue 41. O pH inicial da solução foi ajustado por meio da adição de uma solução de KOH na concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para obter o  $\text{pH} = 10,0$ .

Na fotocatalise da mistura de corante foram obtidas para cada catalisador duas curvas de descoloração relacionadas aos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, as quais foram divididas em dois gráficos para a análise em separado da descoloração de cada corante na mistura. A Figura 5.42 mostra as curvas de

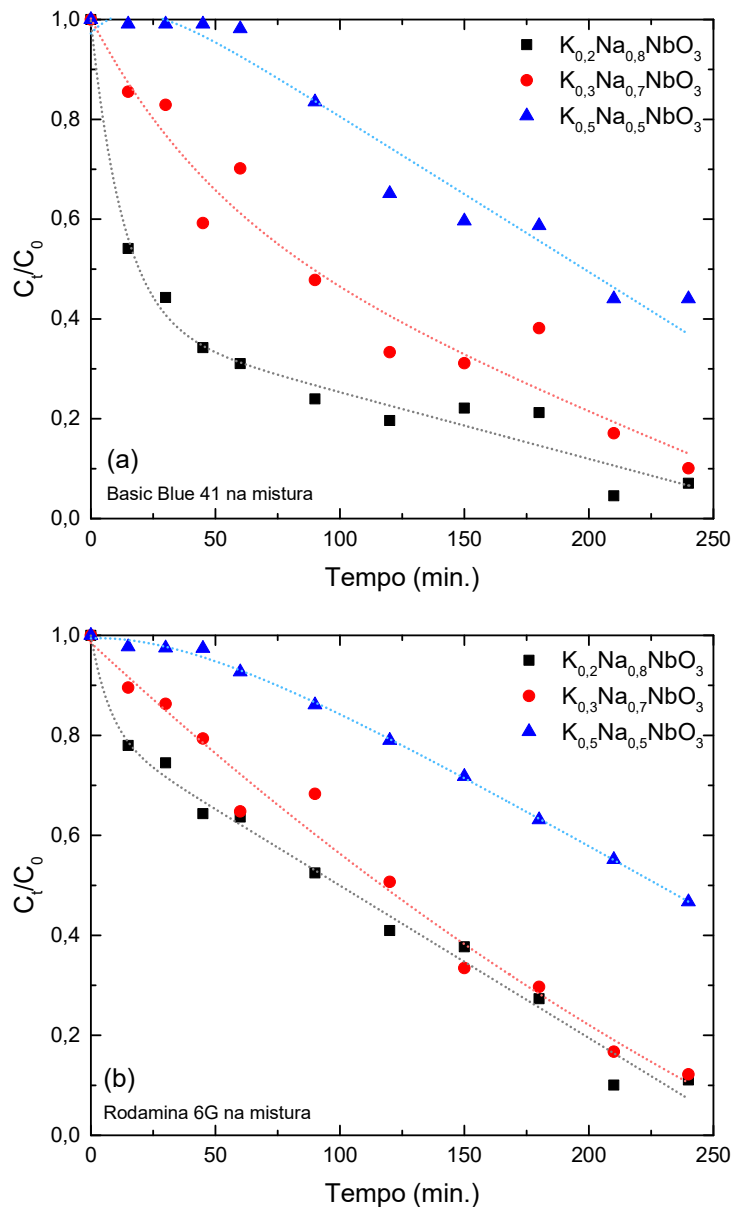
descoloração respectivas aos corantes Basic Blue 41 (Figura 5.42(a)) e Rodamina 6G (Figura 5.42(b)).

Figura 5.42. Processo fotocatalítico oxidativo de descoloração da mistura de corantes em meio básico. (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.



A partir das absorbâncias medidas, mostradas na Figura 5.42, foi construída a curva de decaimento relativo de descoloração da mistura de corantes no processo fotocatalítico, Figura 5.43.

5.43. Variação da concentração relativa do corante na mistura em meio básico no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ). (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.



Na Figura 5.43(a) é observada uma maior eficiência fotocatalítica na descoloração do corante Basic Blue 41 pelo catalisador  $K_{0.2}Na_{0.8}NbO_3$ , o qual alcança uma taxa de descoloração de 66% em 45 minutos de reação, e ao final do processo fotocatalítico é obtido uma eficiência de 93% na descoloração do corante. A amostra  $K_{0.3}Na_{0.7}NbO_3$  exibe uma menor eficiência fotocatalítica, quando

comparada com a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  em um mesmo período, obtendo-se uma eficiência de 41% em 45 minutos de reação e 90% de eficiência ao final do processo fotocatalítico. Porém, a composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  não apresenta uma eficiência fotocatalítica superior ao processo de fotólise na descoloração do corante Basic Blue 41 na mistura.

De acordo com a Figura 5.43(b), a descoloração do corante Rodamina 6G apresenta a mesma tendência observada para a descoloração do corante Basic Blue 41 na mistura, mostrado na Figura 5.43(a). As composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  exibem maior eficiência fotocatalítica na descoloração da Rodamina 6G na mistura. A composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  exibe uma eficiência fotocatalítica de 22% após 15 minutos de reação e a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  exibe uma eficiência fotocatalítica de 10% no mesmo período. Ao final do processo fotocatalítico, ambas as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  apresentam uma eficiência fotocatalítica em torno de 89% na descoloração do corante Rodamina 6G na mistura.

A eficiência fotocatalítica da composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na descoloração da Rodamina 6G (Figura 5.43(b)) mostra um comportamento diferente ao apresentado na descoloração do corante Basic Blue 41 na mistura, conforme observado na Figura 5.43(a). Esta diferença entre as degradações dos corantes Rodamina 6G e Basic Blue 41 na mistura, pode estar associado a uma preferência na descoloração do corante Rodamina 6G pela composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , observado pela eficiência fotocatalítica superior ao processo de fotólise na descoloração da Rodamina, o qual não é observado na descoloração do corante Basic Blue 41 na mistura, onde a eficiência fotocatalítica é igual ao processo de fotólise, indicando não haver descoloração por meio da fotocatalise, como observado na Figura 5.43(a).

A Tabela 5.20 mostra as porcentagens de descoloração dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G na mistura em função do tempo de reação.



Tabela 5.20. Eficiência fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes, contendo Basic Blue 41 e Rodamina 6G.

Catalisador	Basic Blue 41	Rodamina 6G	Tempo de fotocatalise (horas)
	Descoloração (%)	Descoloração (%)	
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	69	36	60
	80	59	120
	79	73	180
	93	89	240
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	30	35	60
	67	49	120
	62	70	180
	90	88	240
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	2	36	60
	35	47	120
	41	71	180
	56	74	240

A eficiência fotocatalítica das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na descoloração da mistura de corantes em 240 minutos, apresentadas na Tabela 5.20, para o corante Rodamina 6G, mostra um aumento na eficiência de descoloração, quando comparadas as eficiências fotocatalíticas deste corante em sistema simples (Tabela 5.19). Comparando-se as Tabelas 5.19 e 5.20 é observado que na descoloração da Rodamina 6G em sistema simples, as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  exibirem uma eficiência fotocatalítica de 80%, 87% e 84%, respectivamente. De acordo com os dados da Tabela 5.20, a eficiência na descoloração do corante Rodamina 6G na mistura é de 89%, 88%, 74% para as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , respectivamente. Desse modo, há um aumento na eficiência de descoloração deste corante em 9%, 1% e 10% de acordo com as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , respectivamente. De modo análogo, comparando-se as Tabelas 5.16 e 5.20, as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  apresentam uma pequena variação na eficiência fotocatalítica de descoloração do corante Basic Blue 41 em sistema simples e no sistema de mistura. A composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  exibe uma diminuição de 2% em sua eficiência fotocatalítica quando comparada a descoloração do Basic Blue 41 em sistema simples, com 95% de descoloração, e em sistema de mistura, com 93% de descoloração.

Em contrapartida, a composição  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , apresenta um aumento de 3% em sua eficiência fotocatalítica quando comparada às degradações do corante Basic Blue 41 em sistema simples (87% de descoloração) e em sistema de mistura (90% de descoloração). Por fim, a amostra  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  é a composição que apresenta a maior diferença em sua eficiência fotocatalítica, quando comparadas as degradações do corante Basic Blue 41 em sistema simples e sistema de mistura, sendo observado uma eficiência fotocatalítica de 88% na descoloração do corante Basic Blue 41, contra uma eficiência fotocatalítica de 56% na descoloração do corante Basic Blue 41 na mistura, com uma redução de 32% da eficiência. As alterações nas eficiências fotocatalíticas nas degradações dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G podem estar associadas com os intermediários de reação gerados durante o processo de fotocatalise. Devido a eficiência na descoloração do corante Rodamina 6G aumentar na presença de um segundo corante, pode ser um indício de que os intermediários gerados por meio da descoloração do corante Basic Blue 41 auxiliem na descoloração do corante Rodamina 6G.

Além disso, é provável que o aumento da eficiência na descoloração da Rodamina 6G seja proveniente de sua interação com o corante Basic Blue 41 adsorvido na superfície da partícula, ou então, por meio dos intermediários gerados na descoloração do corante Basic Blue 41.<sup>160-162</sup>

As amostras sintetizadas apresentam uma boa relação de atividades fotocatalíticas em sistemas simples e em sistemas de mistura de corantes. Além disso, a morfologia das partículas contribuiu para o aumento da área superficial por meio de poros ou buracos, o que possibilita maior interação com o corante, resultando na descoloração deles. As diferenças nas atividades fotocatalíticas devem-se em parte à morfologia das partículas, com superfícies em maior ou menor grau de rugosidade, bem como a presença de poros.

### 5.2.5. Investigação do potencial fotocatalítico de sistemas mistos de catalisadores na descoloração de mistura de corantes, Basic Blue 41 com Rodamina 6G em meio básico.

A aplicação de catalisadores mistos visa o aprimoramento da atividade fotocatalítica do material, por meio da interação entre duas fases distintas de catalisador, permitindo a transferência de elétrons entre as fases.<sup>162-164</sup> Dessa forma, os sistemas propostos são empregados na avaliação de descoloração de mistura de corantes.

O potencial fotocatalítico de catalisadores mistos foi avaliado por meio da descoloração da mistura de corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, acompanhada pela diminuição da absorbância dos corantes. Os corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G quando misturados em solução aquosa exibem um espectro de absorção na região do ultravioleta visível com duas bandas de maior intensidade, observadas nos comprimentos de onda de 525 nm e 611 nm para a Rodamina 6G e o Basic Blue 41, respectivamente. Desse modo, a descoloração dos corantes na mistura foi monitorada pela diminuição das absorbâncias das bandas características dos corantes, com a obtenção de duas curvas de descoloração para cada catalisador, relacionadas ao corante Rodamina 6G e ao corante Basic Blue 41.

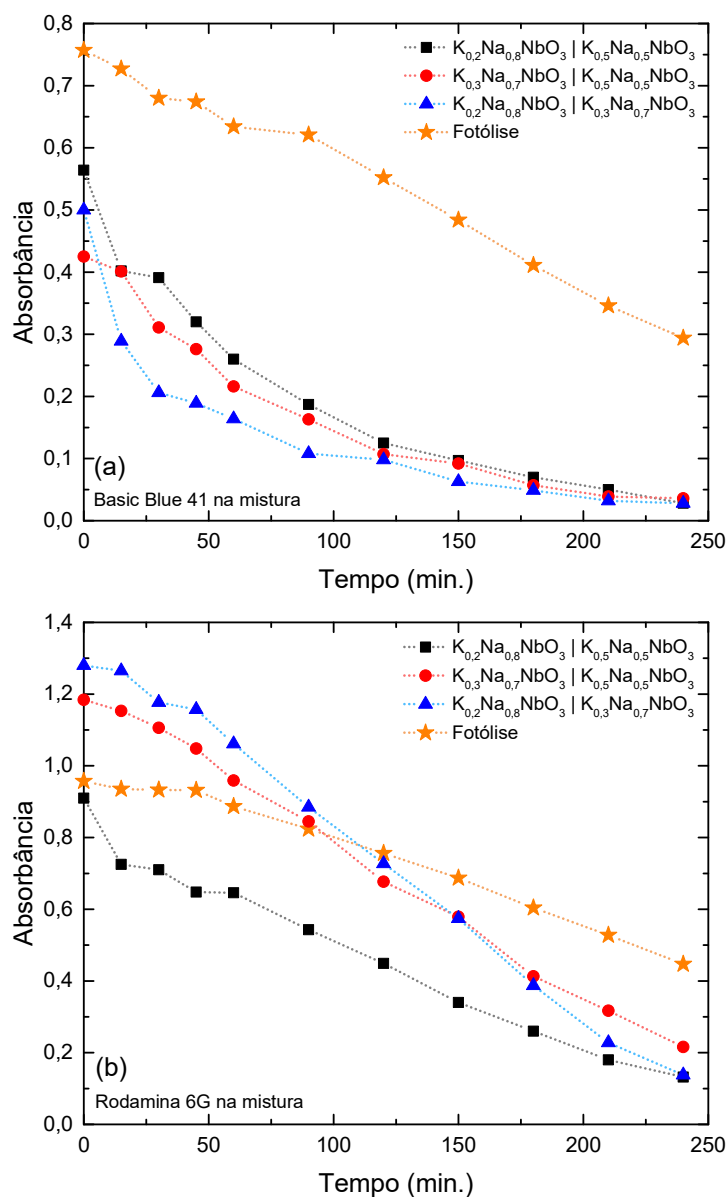
Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em meio básico, com o ajuste do pH inicial em 10,0 pela adição da solução de KOH na concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup> à solução de corante contendo o catalisador. A partir das composições K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub>, K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> e K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> foi preparado os conjuntos de catalisadores mistos, o qual consistiu na mistura em massa, na proporção de 50% de cada composição, a fim de obter uma massa final de catalisador misto de 100 mg. Nos ensaios foram investigados os seguintes sistemas:

- K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub> | K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>,
- K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub> | K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>
- K<sub>0,2</sub>Na<sub>0,8</sub>NbO<sub>3</sub> | K<sub>0,3</sub>Na<sub>0,7</sub>NbO<sub>3</sub>.

As curvas de descoloração obtidas na fotocatalise da mistura de corantes por meio de catalisadores mistos são mostradas na Figura 5.44, onde são apresentados dois gráficos relacionados à descoloração do corante Basic Blue 41, representado

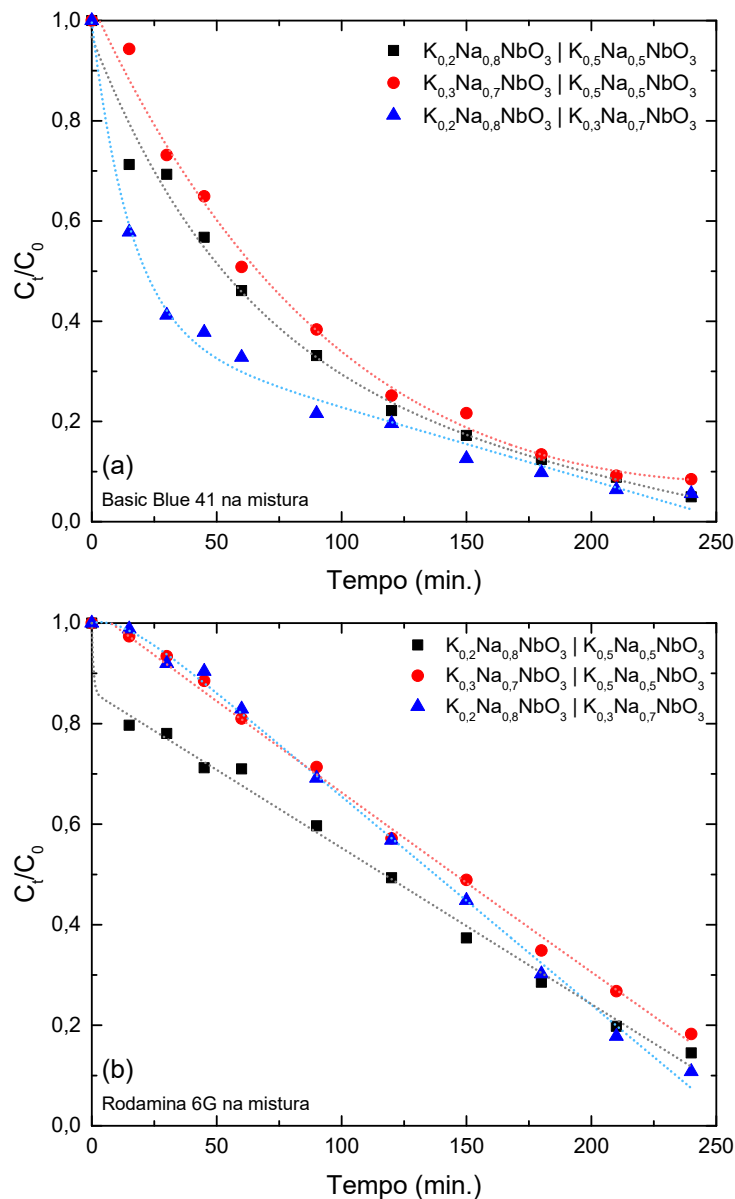
na Figura 5.44(a), e à descoloração do corante Rodamina 6G, representado na Figura 5.44(b).

Figura 5.44. Processo fotocatalítico oxidativo por meio de catalisadores mistos na eficiência de descoloração de mistura de corantes em meio básico. (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.



A partir das absorbâncias medidas, mostradas na Figura 5.44, foi construída a curva de decaimento relativo de descoloração da mistura de corantes no processo fotocatalítico, Figura 5.45.

5.45. Variação da concentração relativa do corante na mistura em meio básico no decorrer do tempo ( $C_t/C_0$ ). (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.



De acordo com as Figuras 5.45(a) e 5.45(b), ambas as curvas de descoloração, relacionadas aos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G apresentam boa relação de eficiência fotocatalítica dos sistemas de catalisadores mistos estudados na descoloração dos corantes utilizados.

A Figura 5.45(a) mostra que no início da reação fotocatalítica de descoloração do corante Basic Blue 41 na mistura, após 45 minutos de reação é observado uma eficiência fotocatalítica de 62% através do sistema  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3 | K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ . Os sistemas  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  exibem uma eficiência fotocatalítica de 43% e 35%, respectivamente, no mesmo período observado para o sistema  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ . Ao final da reação fotocatalítica, os sistemas  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ ;  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  apresentam uma eficiência fotocatalítica de 94%, 95% e 92%, respectivamente, na descoloração do corante Basic Blue 41 na mistura.

De modo análogo, é observado na descoloração do corante Rodamina 6G na mistura, mostrado na Figura 5.45(b), que após 45 minutos de reação a maior eficiência fotocatalítica é apresentada pelo sistema  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  com uma taxa de descoloração de 29%, seguido pelos outros sistemas,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  e  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  com uma eficiência fotocatalítica de 11% e 10%, respectivamente. No entanto, após 90 minutos de reação observa-se para o sistema  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  um aumento da atividade fotocatalítica, obtendo-se ao final da reação, uma descoloração de 89%, sendo esta maior do que as taxas de descoloração obtidas pelos sistemas  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  com eficiências fotocatalíticas de 85% e 82%, respectivamente. A eficiência fotocatalítica de cada sistema de catalisador misto em função do tempo, encontra-se na Tabela 5.19.

Segundo os dados de eficiência fotocatalítica apresentados na Tabela 5.21, o sistema de catalisadores misto  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  apresenta a melhor relação de eficiência fotocatalítica na descoloração dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G na condição de mistura de corantes. De modo geral, a mistura de catalisadores com diferente estequiometria mostra que ambas as composições contribuem para a descoloração dos corantes em estudo.

Tabela 5.21. Eficiência fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes por catalisadores mistos.

Catalisador	Basic Blue 41	Rodamina 6G	Tempo de fotocatalise (min.)
	Descoloração (%)	Descoloração (%)	
KNN2   KNN5*	54	29	60
	78	51	120
	87	71	180
	95	85	240
KNN3   KNN5*	49	19	60
	75	43	120
	87	65	180
	92	82	240
KNN2   KNN3*	67	17	60
	80	43	120
	90	70	180
	94	89	240

\* O conjunto KNN2|KNN5, KNN3|KNN5 e KNN2|KNN3 são referentes aos sistemas de catalisadores mistos  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  e  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ .

A fim de comparar os resultados apresentados na Tabela 5.20 com os resultados da Tabela 5.21, foram listadas as eficiências fotocatalíticas obtidas ao final da reação fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes na Tabela 5.22 pelas composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ;  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , como também pelos sistemas de catalisadores mistos  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ ;  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

Tabela 5.22. Eficiência fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes pelas composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ;  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , como também pelos sistemas de catalisadores mistos  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ ;  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

Catalisador	Basic Blue 41	Rodamina 6G
	Descoloração (%)	Descoloração (%)
$K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	93	89
$K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	90	88
$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	56	74
KNN0,2 KNN0,5*	95	85
KNN0,3 KNN0,5*	92	82
KNN0,2 KNN0,3*	94	89

\* O conjunto KNN2|KNN5, KNN3|KNN5 e KNN2|KNN3 são referentes aos sistemas de catalisadores mistos  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3|K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  e  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3|K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ .

De acordo com a Tabela 5.22, a junção de duas composições com diferentes estequiometrias leva a um aumento da atividade fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes. Assim, pode ser observado que, quando as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  atuam juntamente com a composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  na descoloração dos corantes, há um aumento da atividade fotocatalítica em ambas as degradações dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G na mistura. Além disso, o uso de catalisadores mistos contribui para obtenção de uma eficiência fotocatalítica que seja reprodutiva, devido à proximidade das taxas de degradações alcançadas pelos sistemas de catalisadores mistos estudados.

A junção de duas composições diferentes pode aumentar, além do processo de transferência eletrônica entre os materiais, propriedade de superfície como adsorção, tendo visto que para determinado material a atividade fotocatalítica é diferente.<sup>162-164</sup> No entanto é possível que a combinação de partículas com diferentes aspectos possa desenvolver um maior potencial fotocatalítico. Como discutido na seção 5.1.3 as composições sintetizadas apresentam aspectos morfológicos distintos, os quais puderam ser visualizados por meio de modelos 3D da reconstituição da superfície da partícula. Com essa análise, foi possível perceber que em partículas da composição  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  há uma diminuição da densidade de poros e aumento da rugosidade de superfície. Desse modo, os ensaios envolvendo catalisadores mistos seguem uma tendência, que pode estar relacionada com a presença de poros no material. Assim, as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  apresentam uma maior quantidade de partícula ocas e porosas, sendo a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  de maior porosidade. Quando essas composições são combinadas com a amostra  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  há uma redução da atividade fotocatalítica. Por outro lado, quando as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  e  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  são combinadas, a atividade fotocatalítica é maior.



## 6. CONCLUSÕES

O método de preparação via spray pirólise, a partir da nebulização de soluções contendo os sais precursores para obtenção das fases  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , permitiu a síntese de pós monofásicos e nano-estruturados. Este método apresentou condições ótimas para obtenção de soluções sólidas em uma única etapa de preparação a um tempo reduzido de síntese.

A caracterização dos pós de niobatos de sódio e potássio, por microscopia eletrônica de varredura, mostrou que a alteração dos parâmetros experimentais como fluxo de ar de arraste e temperatura de pirólise tem influência direta no tamanho de partículas. Os melhores parâmetros experimentais na obtenção de partículas esféricas menores que  $0,5 \mu m$ , foram obtidos na temperatura de pirólise de  $700^\circ C$ , com fluxo de ar de  $5 L \cdot min^{-1}$  e solução precursora na concentração de  $50 mmol \cdot L^{-1}$ . Além disso, pela microscopia eletrônica de varredura, foi possível analisar a morfologia das partículas, com obtenção de partículas esféricas e ocas, de tamanhos variados.

O estudo estrutural das composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , realizado por difração de raios X, mostrou a obtenção da fase  $NaNbO_3$  de simetria ortorrômbica com grupo espacial  $Pbma$ , sendo centrossimétrico, o qual pela inserção de íons  $K^+$ , a estrutura é levada a uma maior distorção e perda da simetria, resultando em maior polaridade e conseqüentemente, maior atividade fotocatalítica. O refinamento estrutural pelo método de Rietveld mostrou que, a adição de íons  $K^+$  na estrutura do  $NaNbO_3$ , resulta no aumento do volume da célula unitária, devido à diferença de raios iônicos, pelo fato do raio iônico do  $K^+$  ser maior que o do  $Na^+$ . A partir das distorções, ocasionadas nos octaedros da estrutura dos niobatos de sódio e potássio, foi observado mudanças nas distâncias de ligação  $Nb-O$  no octaedro. As mudanças nas ligações foram associadas ao deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro e, portanto, resultando em uma maior polarização, a qual pode ser relacionada com a atividade fotocatalítica. Além disso, o aumento da concentração de potássio no niobato de sódio, resulta numa contribuição para diminuição do *band gap*.

A investigação das partículas como fotocatalisadores mostrou que estas apresentam atividade fotocatalítica na presença de luz ultravioleta. Os niobatos de

sódio e potássio apresentaram uma eficiência fotocatalítica em torno de 90% na degradação do corante Basic Blue 41 em meio neutro. Quando alterado o pH para meio básico, o processo fotocatalítico se tornou mais eficiente, obtendo uma eficiência fotocatalítica próxima a 95%. No entanto, em meio ácido os niobatos de sódio e potássio não apresentaram atividade fotocatalítica, a qual foi associado a uma diminuição da interação eletrostática entre o corante e o catalisador. Na degradação do corante Rodamina 6G, os niobatos de sódio e potássio exibiram uma eficiência fotocatalítica em torno de 70%. Entretanto, a degradação da mistura de corantes, envolvendo os corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, mostrou boa relação da eficiência fotocatalítica em ambas as degradações dos corantes, exibindo um aumento da taxa de degradação em 25% do corante Rodamina 6G na mistura. O aumento da taxa de degradação do corante Rodamina 6G foi atribuído à presença do corante Basic Blue 41 no meio, o qual pode ter contribuído no processo de fotocatalise, por meio do aumento da interação da Rodamina 6G com o catalisador, ou por meio de radicais gerados a partir da degradação do corante Basic Blue 41.

O uso de catalisadores mistos, na degradação de mistura de corantes, resultou em aumento da eficiência fotocatalítica na degradação em mistura de corantes, obtendo uma eficiência fotocatalítica próxima a 90% na degradação de ambos os corantes utilizados, o qual pode estar relacionado com as diferenças estruturais e morfológica dos materiais.

Assim, as composições  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ ,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , sintetizadas pelo método de spray pirólise, apresentaram atividade fotocatalítica na presença de luz ultravioleta. Além disso, a aplicação das composições sintetizadas na degradação de mistura de corantes mostrou que a eficiência fotocatalítica é aumentada, o que torna os materiais interessantes na aplicação na degradação de sistemas reais de contaminação, uma vez que as composições apresentam boa relação de degradação em um mesmo período de reação.

## 7. PERSPECTIVAS

- Avaliar a adição de diferentes aditivos na preparação de niobatos de sódio e potássio pelo método de spray pirólise.
- Análise textural das partículas: área superficial, isothermas de adsorção e dessorção gasosa, volume dos poros, morfologia e distribuição do tamanho dos poros pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- Análise da morfologia de partículas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Investigar o potencial fotocatalítico das partículas de niobatos de sódio e potássio, sintetizadas a partir da adição de aditivos à solução precursora.
- Investigar o potencial fotocatalítico das partículas de niobatos de sódio e potássio na degradação de contaminantes orgânicos na presença de co-catalisador.
- Investigar o potencial fotocatalítico das partículas de niobatos de sódio e potássio na degradação de sistemas reais de poluentes.
- Investigar o mecanismo de reação na degradação em sistemas de misturas de corantes.
- Investigar o potencial eletrofotocatalítico de filmes espessos dos sistemas niobatos de sódio e potássio, conectados em série.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *J Environ Manage* **195**, 93–99, 2017.
- 2 ZHANG, G.; LIU, G.; WANG, L.; IRVINE, J. T. S. Inorganic Perovskite Photocatalysts for Solar Energy Utilization. *Chem Soc Rev* **45**, 5951–5984, 2016.
- 3 KITANO, M.; HARA, M. Heterogeneous Photocatalytic Cleavage of Water. *J Mater Chem* **20**, 627-641, 2010.
- 4 CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res* **44**, 2997–3027, 2010.
- 5 FUJISHIMA, A; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38, 1972.
- 6 LOPES, O. F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Quim Nova* **38**, 106–117, 2015.
- 7 YOSHIDA, S.; *et al.* The local structures and photo-catalytic activity of supported niobium oxide catalysts. *Catal Today* **8**, 67–75, 1990.
- 8 ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - The state of the art. *Catal Today* **78**, 47–64, 2003.
- 9 SHIMADA, T. *et al.* Multiferroic Dislocations in Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>. *Nano Lett* **17**, 2674-2680, 2017.
- 10 AHMAD, T.; GANGULI, A. K. Reverse Micellar Route to Nanocrystalline Titanates (SrTiO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, and PbTiO<sub>3</sub>) Structural Aspects and Dielectric Properties. *J Amer Ceram Soc* **89**, 1326-1332, 2006.
- 11 REZNITCHENKO, L. A.; TURIK, A. V.; KUZNETSOVA E. M.; SAKHNENKO V. P. Piezoelectricity in NaNbO<sub>3</sub> Ceramics. *J Phys Condens Matter* **13**, 3875-3881, 2001.
- 12 MODAK, B.; SRINIVASU, K.; GHOSH, S. K. Band Gap Engineering of NaTaO<sub>3</sub> Using Density Functional Theory: a charge compensated co-doping strategy. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 17116-17124, 2014.
- 13 MEGAW, H. D. A note on the Structure of Lithium Niobate, LiNbO<sub>3</sub>. *Acta Cryst A* **24**, 583-588, 1968.
- 14 SIMON, A.; RAVEZ, J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. *C R Chimie* **9**, 1268-1276, 2006.

- 15 SHAHEEN, R.; BASHIR, J.; RUNDLÖF, H.; RENNIE, A. R. The crystal structure of CaLaMnFeO<sub>6</sub> double perovskite. *Mater Lett* **59**, 2296–2299, 2005.
- 16 ZHU, J.; THOMAS, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. *Appl Catal B: Environmental* **92**, 225–233, 2009.
- 17 TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. Properties and applications of perovskite-type oxides. Ed. Marcel Dekker: New York, 1993.
- 18 VOORHOEVE, R. J. H. *Advanced Materials in Catalysis*. Ed. Academic Press: New York, 1977.
- 19 PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem Rev* **101**, 1981–2017, 2001.
- 20 VOORHOEVE, R. J. H.; REMEIKA, J. P.; TRIMBLE, L. E. Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides. *Ann N Y Acad Sci* **272**, 3–21, 1976.
- 21 ROYER, S. *et al.* Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality. *Chem Rev* **114**, 10292–10368, 2014.
- 22 ZHU, H.; ZHANG, P.; DAI, S. Recent Advances of Lanthanum-Based Perovskite Oxides for Catalysis. *ACS Catal* **5**, 6370–6385, 2015.
- 23 PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem Soc Rev* **43**, 7813–7837, 2014.
- 24 GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften* **14**, 477–485, 1926.
- 25 GOODENOUGH, J. B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Rep Prog Phys* **67**, 1915–1993, 2004.
- 26 PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem Rev* **101**, 1981–2017, 2001.
- 27 WU, Y. *et al.* A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalysts A'<sub>x</sub>A<sub>1-x</sub>BO<sub>3-λ</sub> (A' = Ca, Sr, A = La, B = Mn, Fe, Co) for NH<sub>3</sub> oxidation. *J Catal* **120**, 88–107, 1989.
- 28 RICHTER, J. *et al.* Materials design for perovskite SOFC cathodes, *Monatsh Chem* **140**, 985–999, 2009.
- 29 PARRAVANO, G. Ferroelectric Transitions and Heterogenous Catalysis. *J Chem Phys* **20**, 342–343, 1952.
- 30 PARRAVANO, G. Catalytic Activity of Lanthanum and Strontium Manganite. *J Am Chem Soc* **75**, 6, 1497-1498, 1953.
- 31 CORDISCHI, D.; INDOVINA, V. Electron donor sites and acid-base properties of oxide surfaces, as studied by electron spin resonance spectroscopy. *J Chem Soc, Faraday Trans. 1*, **72**, 2341–2347, 1976.

- 32 SUGUNAN, S.; MEERA, V. Acid-base properties and catalytic activity of  $ABO_3$  (perovskite-type) oxides consisting of rare earth and 3d transition metals. *React Kinet Catal L* **62**, 327–332, 1997.
- 33 MERZLIKIN, S. V. *et al*, Anomalous surface compositions of stoichiometric mixed oxide compounds. *Angew Chem – Int. Ed.* **49**, 8037–8041, 2010.
- 34 SCAIFE D. E. Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy. *Sol Energy* **25**(1):41–5, 1980.
- 35 ZHANG, P.; ZHANG, J.; GONG, J. Tantalum-based semiconductors for solar water splitting. *Chem Soc Rev* **43**, 4395–4422, 2014.
- 36 LIU, J. W. *et al*. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of  $ATaO_3$  and  $ANbO_3$  (A = Na and K). *Int J Hydrogen Energy* **32**, 2269–2272, 2007.
- 37 KAKIMOTO, K. Material design of alkaline niobate piezoelectric ceramics. *Key Eng Mat* **368–372**, 1879–1882, 2009.
- 38 MEGAW, H. D. The Seven Phases of Sodium Niobate. *Ferroelectrics* **7**, 87-89, 1974.
- 39 MEGAW, H., *Ferroelectricity in Crystals*. Methuen & Co Ltd., London, 1957.
- 40 JONA, F.; G. SHIRANE, *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press Inc, 1962.
- 41 SHUVAEVA, V. A. *et al*. Crystal Structure of the Electric-Field Induced Ferroelectric Phase of  $NaNbO_3$ . *Ferroelectrics* **141**, 307-311, 1993.
- 42 SHIRATORI, Y. *et al*. Polymorphism in micro-, Submicro-, and nanocrystalline  $NaNbO_3$ . *J Phys Chem B* **109**, 20122–20130, 2005.
- 43 JOHNSTON, K. E. *et al*. The polar phase of  $NaNbO_3$ : A combined study by powder diffraction, solid-state NMR, and first-principles calculations. *J Am Chem Soc* **132**, 8732–8746, 2010.
- 44 SAKOWSKI-COWLEY, A. C.; ŁUKASZEWICZ, K.; MEGAW, H. D. The structure of sodium niobate at room temperature, and the problem of reliability in pseudosymmetric structures. *Acta Crystall B-Stru* **25**, 851–865, 2002.
- 45 MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *P Phys Soc* **58**, 133–152, 1946.
- 46 LI, G. *et al*. Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of  $NaNbO_3$  Prepared by Hydrothermal and Polymerized Complex Methods. *J Phys Chem Solids* **69**, 2487-2491, 2008.
- 47 LI, X. *et al*. Hard Template Synthesis of Nanocrystalline  $NaNbO_3$  with Enhanced Photocatalytic Performance. *Catal Lett* **142**, 901-906, 2012.
- 48 SHI, H. *et al*.  $NaNbO_3$  nanostructures: Facile synthesis, characterization, and their photocatalytic properties. *Catal Lett* **132**, 205–212, 2009.

- 49 SHI, H. *et al.* Photoreduction of carbon dioxide over  $\text{NaNbO}_3$  nanostructured photocatalysts. *Catal Lett* **141**, 525–530, 2011.
- 50 HAYASHI, H.; HAKUTA, Y.; KURATA, Y. Hydrothermal synthesis of potassium niobate photocatalysts under subcritical and supercritical water conditions. *J Mater Chem* **14**, 2046–2051, 2004.
- 51 SHI, J.; GUO, L.  $\text{ABO}_3$ -based photocatalysts for water splitting. *Prog. Nat. Sci.: Mat. Int.* **22**, 592–615, 2012.
- 52 SHI, H.; ZOU, Z. Photophysical and photocatalytic properties of  $\text{ANbO}_3$  (A = Na, K) photocatalysts. *J Phys Chem Solids* **73**, 788–792, 2012.
- 53 KATSUMATA, K. *et al.* Photocatalytic Activity of  $\text{NaNbO}_3$  Thin Films. *J Am Chem Soc*, **131**, 3856-3857, 2009.
- 54 ZLOTNIK, S. *et al.* Alkali Niobate and Tantalate Perovskites as Alternative Photocatalysts. *Chem Phys Chem* **17**, 3570–3575, 2016.
- 55 LI, P. *et al.* The Effects of Crystal Structure and Electronic Structure on Photocatalytic  $\text{H}_2$  Evolution and  $\text{CO}_2$  Reduction over Two Phases of Perovskite-Structured  $\text{NaNbO}_3$ . *J Phys Chem C* **116**, 7621-7628, 2012.
- 56 GU, Q. *at al.* Modified Solvothermal Strategy for Straightforward Synthesis of Cubic  $\text{NaNbO}_3$  Nanowires with Enhanced Photocatalytic  $\text{H}_2$  Evolution. *J Phys Chem C* **119**, 25956-25964, 2015.
- 57 SAITO, K.; KUDO, A. Niobium-Complex-Based Syntheses of Sodium Niobate Nanowires Possessing Superior Photocatalytic Properties. *Inorg Chem* **49**, 2017-2019, 2010.
- 58 LI, G. *et al.* Anisotropy in Photocatalytic Oxidization Activity of  $\text{NaNbO}_3$  Photocatalyst. *Dalton Trans.* **41**, 10194-10198, 2012.
- 59 KUMAR, S. *et al.* Achieving Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis Using Type-II  $\text{NaNbO}_3/\text{CdS}$  Core/Shell Heterostructures. *ACS Appl Mater Interfaces* **6**, 13221-13233, 2014.
- 60 REEVES R. J. *et al.* Photorefractive properties of  $\text{KNbO}_3$ . *Phys Rev B* **43**, 71-82, 1991.
- 61 ZGONIK M. *et al.* Materials constants of  $\text{KNbO}_3$  relevant for electrooptics and acousto-optics. *J Appl Phys* **74**, 1287-1297, 1993.
- 62 BAUMERT J. C. *et al.*  $\text{KNbO}_3$  electro-optic induced optical wave-guide cutoffs modulator. *Appl Phys Lett* **46**, 1018-1020, 1985.
- 63 SHOJI I. *et al.* Absolute scale of second order nonlinear-optical coefficients. *J Opt Soc Am Opt Phys*, **14B**, 2268-2294, 1997.
- 64 WADA S.; SEIKE A.; TSURUMI T. Poling treatment and piezoelectric properties of potassium niobate ferroelectric single crystals. *Jpn J Appl Phys* **40**, 5690-5697, 2001.

- 65 NAKAMURA K.; TOKIWA T.; KAWAMURA Y. Domain structures in KNbO<sub>3</sub> crystals and their piezoelectric properties. *J Appl Phys* **91**, 9272-9276, 2002.
- 66 DUTTO, F. *et al.* Nonlinear Optical Response in Single Alkaline Niobate Nanowires. *Nano Lett* **11**, 2517-2521, 2011.
- 67 SHIRANE G. *et al.* Phase Transitions in Ferroelectric KNbO<sub>3</sub>. *Phys Rev* **93**, 672-673, 1954.
- 68 HEWAT, A. W. Cubic-Tetragonal-Orthorhombic-Rhombohedral Ferroelectric Transitions in Perovskite Potassium Niobate: Neutron Powder Profile Refinement of the Structure. *J Phys C: Solid State Phys* **6**, 2559-2572, 1973.
- 69 CHEN, H.; ZHANG, Y.; LU, Y. Nanoscale Potassium Niobate Crystal Structure and Phase Transition. *Nanoscale Res Lett* **6**, 1-6, 2011.
- 70 LI, L.; SALVADOR, P. A.; ROHRER, G. S. Photocatalysts with internal electric fields. *Nanoscale* **6**, 24–42, 2014.
- 71 BOWEN, C. R. *et al.* Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. *Energy Environ Sci* **7**, 25–44, 2014.
- 72 WU, J.; XIAO, D.; ZHU, J. Potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries. *Chem Rev* **115**, 2559-2595, 2015.
- 73 YAO, F. Z. *et al.* Fatigue-free unipolar strain behavior in CaZrO<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> Co-modified (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoceramics. *Appl Phys Lett* **103**, 192907, 2013.
- 74 WANG, K.; LI, J. F. Domain engineering of lead-free Li-modified (K, Na)NbO<sub>3</sub> polycrystals with highly enhanced piezoelectricity. *Adv Funct Mater* **20**, 1924-1929, 2010.
- 75 YANG, Z. Y. *et al.* Excellent transmittance induced phase transition and grain size modulation in lead-free (1-x)(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3-x</sub>LaBiO<sub>3</sub> ceramics. *J Am Ceram Soc* **99**, 2055-2062, 2016.
- 76 QU, B. Y.; DU, H. L.; YANG, Z. T. Lead-free relaxor ferroelectric ceramics with high optical transparency and energy storage ability. *J Mater Chem C* **4**, 1795-1803, 2016.
- 77 QU, B. Y. *et al.* Large recoverable energy storage density and low sintering temperature in potassium-sodium niobate-based ceramics for multilayer pulsed power capacitors. *J Am Ceram Soc* **100**, 1517-1526, 2017.
- 78 CHAUHAN, A.; PATEL, S.; VAISH, R. Mechanical confinement for improved energy storage density in BNT-BT-KNN lead-free ceramic capacitors. *AIP Adv* **4**, 087106, 2014.
- 79 SAITO, Y. *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature* **432**, 84-87, 2004.



- 80 SINGH, R.; KULKARNI, A. R.; HARENDRANATH, C. S. Effect of sintering temperature on composition, microstructure and electrical properties of  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  ceramics. *Physica B, Condens Matter* **434**, 139-144, 2014.
- 81 JIANG, L. *et al.* Investigation of phase structure, microstructure and electrical properties of  $LaAlO_3$ -modified alkali niobate lead-free perovskite. *J Mater Sci, Mater Electron* **28**, 17761-17771, 2017.
- 82 JAFFE, B. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press Inc, London, UK, 1971.
- 83 HUANG, T. *et al.* Sintering behavior of KNN–BNKT lead-free piezoelectric ceramics, *Ferroelectrics* **458**, 37-42, 2014.
- 84 LITTER, M. I. *et al.* Chapter 2 - Photocatalytic Removal of Metallic and Other Inorganic Pollutants, *RSC Energy Environ Ser*, **15**, 35-71, 2016.
- 85 KHODADADIAN, F. *et al.* Chapter 8 - Photocatalysis: Past Achievements and Future Trends, *RSC Green Chem* **47**, 227-269, 2016.
- 86 LIQIANG, Z. *et al.* Highly active  $TiO_2/g-C_3N_4/G$  photocatalyst with extended spectral response towards selective reduction of nitrobenzene. *Appl Catal B: Environ* **203**, 1-8, 2017.
- 87 MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state of the art. *Appl Catal B: Environ* **203**, 247-269, 2017.
- 88 GUOTING, L. *et al.* Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with  $\alpha-PbO_2$  electrodes modified by  $TiO_2$ . *Water res* **40**, 213 – 220, 2016.
- 89 RAVELLI, D. *et al.* Photocatalysis: A multi-faceted concept for green chemistry. *Chem Soc Rev* **38**, 1999-2011, 2009.
- 90 MOLINARI, A. *et al.* Degradation of emerging concern contaminants in water by heterogeneous photocatalysis with  $Na_4W_{10}O_{32}$ . *Appl Catal B: Environ* **203**, 9-17, 2017.
- 91 OHTANI, B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 1788-1797, 2014.
- 92 MARINHO, B. A. *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) over  $TiO_2$ -coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. *Appl Catal B: Environ* **203**, 18-30, 2017.
- 93 DJURADO, E.; MEUNIER, E. Synthesis of Doped and Undoped Nanopowders of Tetragonal Polycrystalline Zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis. *J Solid State Chem* **141**, 191-198, 1998.
- 94 VERNOUX, P.; DJURADO, E.; GUILLODO, M. Catalytic and Electrochemical Properties of Doped Lanthanum Chromites as New Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *J Am Ceram Soc* **84**, 2289-95, 2001.

- 95 BOULC'H, F.; DJURADO, E. Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution. *Solid State Ionics* **157**, 335-340, 2003.
- 96 GAUDONA, M.; DJURADO, E.; MENZLER, N. H. Morphology and sintering behavior of yttria stabilized zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis. *Ceram Inter* **30**, 2295-2303, 2004.
- 97 POINSIGNON, C. *et al.* Electrochemical and surface properties of nanocrystalline - MnO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte. *Electrochim Acta* **51**, 3076-3085, 2006.
- 98 STUART, P. A. *et al.* The synthesis and sintering behavior of BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> powders prepared by spray pyrolysis. *J Eur Ceram Soc* **29**, 697-702, 2009.
- 99 MESGUICH, D.; BASSAT, J. M.; AYMONIER, C.; DJURADO, E. Nanopowder synthesis of the SOFC cathode material Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> by ultrasonic spray pyrolysis. *Solid State Ionics* **181**, 1015-1023, 2010.
- 100 MESGUICH, D. *et al.* Influence of crystallinity and particle size on the electrochemical properties of spray pyrolyzed Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub><sup>+</sup> powders. *Electrochim Acta* **87**, 330-335, 2013.
- 101 GOULART, C.; DJURADO, E. Synthesis and sintering of Gd-doped CeO<sub>2</sub> nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J Eur Ceram Soc* **33**, 769-778, 2013.
- 102 STRUTT, J.W. Rayleigh in the theory of sound, Vol. 2. Dover, New York, p. 344, 1945.
- 103 FUJIMORI, Y. *et al.* Application of Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> family ferroelectric films for ferroelectric memory field effect transistor. *Jpn J Appl Phys* **37**, 749-756, 1998.
- 104 NANDINI, R. N.; KRISHNA, M.; SURESH, A. V.; NARASIMHA RAO, K. Effect of calcination kinetics and microwave sintering parameters on dielectric and piezo-electric properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NBO<sub>3</sub> ceramics. *Iran J Mater Sci Eng* **15**, 14-31, 2018.
- 105 POLITOVA, E. D. *et al.* Processing and characterization of lead-free ceramics on the base of sodium–potassium niobate. *J Adv Dielectr* **08**, 1850004, 2018.
- 106 OTHMAN, M. R.; RASID, N. M.; FERNANDO, W. J. N. Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol-gel synthesized (Mg-Al) hydrotalcites. *Micropor Mesopor Mater* **93**, 23–28, 2006.
- 107 CHO, J. S. *et al.* Effect of grain size and density of spray-pyrolyzed hydroxyapatite particles on the sinterability of hydroxyapatite disk. *Ceram Int* **40**, 6691–6697, 2014.
- 108 CHOI, H. *et al.* Production of molybdenum oxide particles with high yield by ultrasonic spray pyrolysis and their catalytic activity toward partial oxidation of n-dodecane. *J Anal Appl Pyrol* **112**, 276–283, 2015.

- 109 GOMEZ-VILLALBA, L. S. *et al.* TEM-STEM study of europium doped gadolinium oxide nanoparticles synthesized by spray pyrolysis. *Adv Powder Technol* **24**, 864–870, 2013.
- 110 CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. 3a ed. New York, Addison-Wesley Publishing, p.400, 1967.
- 111 GUPTA, S.; PETKOV, V.; PRIYA, S. Local atomic structure of  $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$  by total x-ray diffraction. *Appl Phys Lett* **105**, 232902, 2014.
- 112 KORUZA, J. *et al.* Phase transitions of sodium niobate powder and ceramics, prepared by solid state synthesis. *J Appl Phys* **108**, 113509, 2010.
- 113 RAGONE, D. V. *Thermodynamics of materials*. Nova Iorque, John Willey & Sons, Inc, p. 148, 1995.
- 114 FEIZPOUR, M.; BARZEGAR BAFROOEI, H.; HAYATI, R.; EBADZADEH, T. Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics. *Ceram Int* **40**, 871–877, 2014.
- 115 LEAL MARCHENA, C. *et al.* Alkaline niobates  $ANbO_3$  (A = Li, Na, K) as heterogeneous catalysts for dipropyl sulfide oxidation. *RSC Adv* **6**, 102015–102022, 2016.
- 116 LANFREDI, S. *et al.* Spectral Deconvolution as a Tool to Understanding Curie-Temperature Shifting and Niobium Off-Centering Phenomenon in Ferroelectrics of Type Niobates. *Appl Math Sci* **9**, 5839–5869, 2015.
- 117 SANTIAGO, A. A. G. *et al.* Photoluminescent properties of the  $Ba_{1-x}Zn_xMoO_4$  heterostructure obtained by ultrasonic spray pyrolysis. *Ceram Int* **44**, 3775–3786, 2018.
- 118 JUNG, K. Y.; HAN, K. H. Densification and Photoluminescence Improvement of  $Y_2O_3$  Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis. *Electrochem Solid ST* **8**, H17-H20, 2005.
- 119 MAJERIČ, P.; JENKO, D.; FRIEDRICH, B.; RUDOLF, R. Formation mechanisms for gold nanoparticles in a redesigned Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Adv Powder Technol* **28**, 876–883, 2017.
- 120 SHIH, S. J.; TZENG, W. L. Manipulation of morphology of strontium titanate particles by spray pyrolysis. *Powder Technol* **264**, 291–297, 2014.
- 121 STOPIC, S.; DVORAK, P.; FRIEDRICH, B. Synthesis of spherical nanosized silver powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Metall* **60**, 377–382, 2006.
- 122 ZHONG, K.; PEABODY, G.; GLICKSMAN, H.; EHRMAN, S. Particle generation by cosolvent spray pyrolysis: Effects of ethanol and ethylene glycol. *J Mater Res* **27**, 2540–2550, 2012.
- 123 XU, X.; PARK, J.; HONG, Y. K.; LANE, A. M. Ethylene glycol assisted spray pyrolysis for the synthesis of hollow  $BaFe_{12}O_{19}$  spheres. *Mater Lett* **144**, 119–122, 2015.

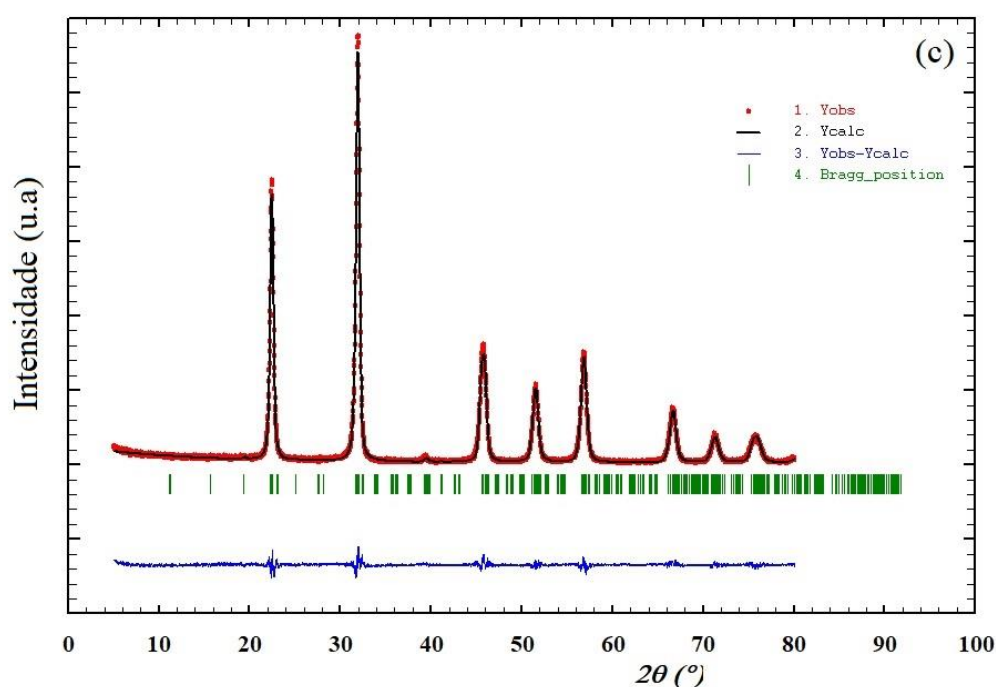
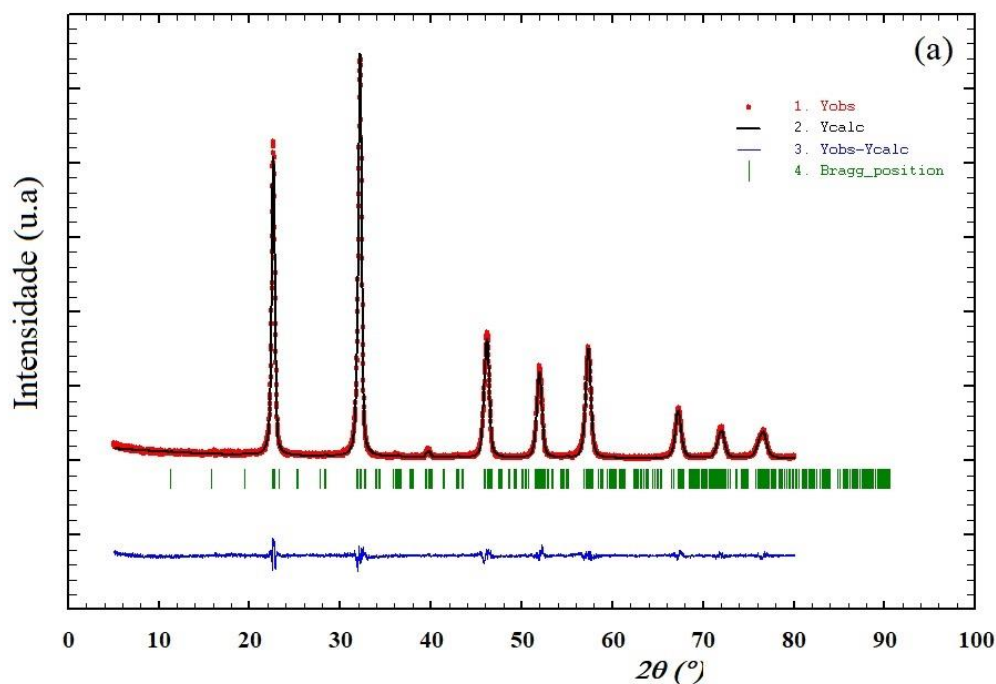
- 124 ZHAO, Q. *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of hollow CdS microspheres. *Catal Sci Technol* **6**, 8474–8481, 2016.
- 125 NGUYEN, C. C.; VU, N. N.; DO, T. O. Recent advances in the development of sunlight-driven hollow structure photocatalysts and their applications. *J Mater Chem A* **3**, 18345–18359, 2015.
- 126 XU, H.; SU, Y.; BALMER, M. L.; NAVROTSKY, A. A new series of oxygen-deficient perovskites in the  $\text{NaTi}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{3-0.5x}$  system: Synthesis, crystal chemistry, and energetics. *Chem Mater* **15**, 1872–1878, 2003.
- 127 CIMINO, A.; PORTA, P.; VALIGI, M. Dependence of the Lattice Parameter of Magnesium Oxide on Crystallite Size. *J Am Ceram Soc* **49**, 152–156, 1966.
- 128 CORDATOS, H.; FORD, D.; GORTE, R. J. Simulated annealing study of the structure and reducibility in ceria clusters. *J Phys Chem* **100**, 18128–18132, 1996.
- 129 TSUNEKAWA, S. *et al.* Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles. *Phys Rev Lett* **85**, 3440–3443, 2000.
- 130 LI, G.; LI, L.; BOERIO-GOATES, J.; WOODFIELD, B. F. High purity anatase  $\text{TiO}_2$  nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. *J Am Chem Soc* **127**, 8659–8666, 2005.
- 131 NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ultrafine  $\text{NaNbO}_3$  powder by use of polymeric precursor. *Mat Letters* **28**, 215-220, 1996.
- 132 SHEETS, W. C. *et al.* Hydrothermal synthesis of delafossite-type oxides. *Chem Mater* **18**, 7–20, 2006.
- 133 MATOS, J. *et al.* Photochemical reactivity of apical oxygen in  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  materials for environmental remediation under UV irradiation. *J Colloid Interf Sci* **496**, 211–221, 2017.
- 134 GU, H. *et al.* Scale synthesized cubic  $\text{NaNbO}_3$  nanoparticles with recoverable adsorption and photodegradation for prompt removal of methylene blue. *J Alloy Compd* **695**, 599–606, 2016.
- 135 LIU, Q.; ZHANG, L.; CHAI, Y.; DAI, W. L. Facile Fabrication and Mechanism of Single-Crystal Sodium Niobate Photocatalyst: Insight into the Structure Features Influence on Photocatalytic Performance for  $\text{H}_2$  Evolution. *J Phys Chem C* **121**, 25898–25907, 2017.
- 136 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Quim Nova* **23**, 71-78, 2000.
- 137 SARATALE, R. G. *et al.* Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J Taiwan Inst Chem E* **42**, 1, 138-57, 2011.
- 138 SHAFER, F.P. *Dye Laser*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.

- 139 DUARTE, F.J.; HILLMAN, L.W. Dye Laser Principle. Academic Press, New York, 1990.
- 140 BRACKMANN, U. Lambda chrome Laser Dyes. Lambda Physik AG, Goettingen, 2000.
- 141 CHAPMAN, M.; EULER, W. B. Rhodamine 6G Structural Changes in Water/Ethanol Mixed Solvent. *Journal of Fluoresc* **28**, 1431-1437, 2018.
- 142 HUSSEIN, F. H. Comparison between solar and artificial photocatalytic decolorization of textile industrial wastewater. *Int J Photoenergy* **2012**, Article ID 793648, 10 pages, 2012.
- 143 WANG, W. Y.; KU, Y. Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO<sub>2</sub> and Nafion-coated TiO<sub>2</sub>. *Colloid Surface A* **302**, 261–268, 2007.
- 144 YAGI, S. *et al.* Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst. *Nat Commun* **6**, 8249, 2015.
- 145 REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; STIRIBA, S. E.; EI HADDAD, M. E. Removal of Basic Blue 41 dyes using Persea americana-activated carbon prepared by phosphoric acid action. *Int J Ind Chem* **8**, 187–195, 2017.
- 146 RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; RAMALINGAM, S.; BALU, K. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. *Dyes Pigments* **72**, 66–74, 2007.
- 147 BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W. The influence of FeCl<sub>3</sub> on the photocatalytic degradation of dissolved azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Chemosphere* **53**, 87–95, 2003.
- 148 MAHMOODI, N. M.; ABDI, J. Nanoporous metal-organic framework (MOF-199): Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of Basic Blue 41. *Microchemical Journal* **144**, 436–442, 2019.
- 149 MAHMOODI, N. M.; KESHAVARZI, S.; GHEZELBASH, M. Synthesis of nanoparticle and modelling of its photocatalytic dye degradation ability from colored wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **5**, 3684–3689, 2017.
- 150 LI, L. *et al.* Structure refinement and photocatalytic properties of porous POMCPs by selecting the isomeric PYTTZ. *Dalton Trans* **44**, 1948–1954, 2015.
- 151 ZHU, X. D.; NANNY, M. A.; BUTLER, E. C. Effect of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite. *J Photochem Photobio A* **185**, 289–294, 2007.
- 152 NIMLOS, M. R. *et al.* Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: pathways and kinetic modeling. *Environ Sci Technol* **30**, 3102–3110, 1996.

- 153 WANG, Q. *et al.* Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO<sub>2</sub> and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation. *Langmuir* **24**, 7338–7345, 2008.
- 154 RASHEED, T. *et al.* Reaction Mechanism and Degradation Pathway of Rhodamine 6G by Photocatalytic Treatment. *Water Air Soil Poll* **228**, 291, 2017.
- 155 KANSAL, S. K.; SINGH, M.; SUD, D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *J Hazard Mater* **141**, 581–590, 2007.
- 156 SILVA, R. M. *et al.* Morphological evolution and visible light-induced degradation of Rhodamine 6G by nanocrystalline bismuth tungstate prepared using a template-based approach. *J Phys Chem Solids* **96–97**, 83–91, 2016.
- 157 SUDRAJAT, H.; BABEL, S. Comparison and mechanism of photocatalytic activities of N-ZnO and N-ZrO<sub>2</sub> for the degradation of rhodamine 6G. *Environ Sci Pollut R* **23**, 10177–10188, 2016.
- 158 RAVINDAR, P. T. *et al.* Enhanced visible-light-driven photocatalysis of Bi<sub>2</sub>YO<sub>4</sub>Cl heterostructures functionalized by bimetallic RhNi nanoparticles. *Front Mater Sci* **12**, 405–414, 2018.
- 159 KAUR, R. *et al.* Efficient photocatalytic degradation of rhodamine 6G with a quantum dot-metal organic framework nanocomposite. *Chemosphere* **154**, 620–627, 2016.
- 160 KHAMPARIA, S.; JASPAL, D. Study of decolorisation of binary dye mixture by response surface methodology. *J Environ Manage* **201**, 316–326, 2017.
- 161 ACHOUR, Y. *et al.* DFT Investigations and Experimental Studies for Competitive and Adsorptive Removal of Two Cationic Dyes onto an Eco-friendly Material from Aqueous Media. *Int J Environ Res* **12**, 789–802, 2018.
- 162 TANVEER, A. *et al.* Efficient  $\alpha/\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture. *Ceram Int* **42**, 11, 2016.
- 163 KANAKARAJU, D.; RAVICHANDAR, S.; LIM, Y. C. Combined effects of adsorption and photocatalysis by hybrid TiO<sub>2</sub>/ZnO-calcium alginate beads for the removal of copper. *J Environ Sci (China)* **55**, 214–223, 2017.
- 164 MA, B. *et al.* The synergistic effects of two Co-catalysts on Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> on photocatalytic water splitting. *Catal Lett* **134**, 78–86, 2010.

# ANEXOS

Anexo 1 – Difratoograma de raios X com refinamento estrutural pelo método de Rietveld das composições (a)  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e (b)  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ . Amostras obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de  $700^\circ\text{C}$  e no fluxo de síntese de  $5\text{ L min}^{-1}$ , a partir da solução precursora na concentração  $50\text{ mmol L}^{-1}$ .





## **Anexo 2 – Síntese de partículas esféricas pelo método de Spray Pirólise a partir da adição de aditivos à solução precursora.**

A técnica de spray pirólise permite a variação de uma quantidade significativa de fatores que afetam a morfologia e tamanho de partículas. Esta seção é dedicada ao estudo da influência da alteração da solução precursora na formação de partículas esféricas densas, através da adição de aditivos. Os aditivos têm a finalidade de alterar a tensão superficial do meio e a temperatura de ebulição do solvente. Desse modo, foram escolhidos dois aditivos, etanol e etilenoglicol. O etanol, quando adicionado à solução precursora, pode diminuir a tensão superficial total do meio em função do aumento da fração do volume de etanol. Desse modo, é esperado que o diâmetro da gotícula e o tamanho da partícula formada diminuirá linearmente com a tensão superficial. Além disso, a volatilidade do etanol contribuirá com a cristalinidade do óxido, acelerando o processo de pirólise. Em contraste, o etilenoglicol aumenta a tensão superficial do meio, e por possuir uma temperatura de ebulição de 111°C, é esperado uma desaceleração no processo de pirólise, acompanhado da densificação da partícula.

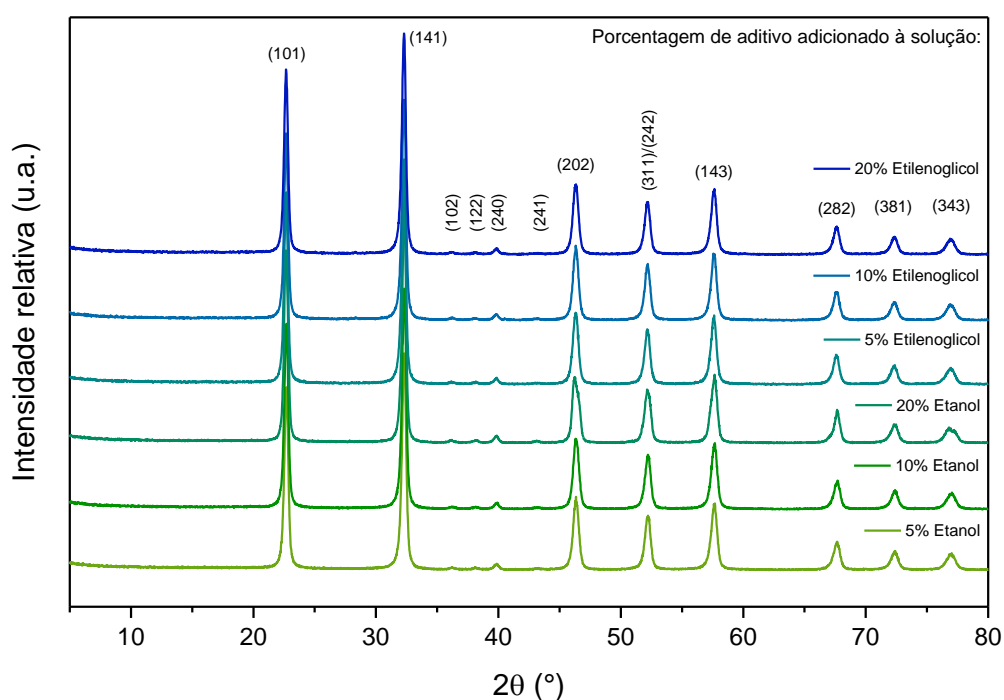
Portanto, além do controle dos parâmetros como temperatura de pirólise, fluxo do gás de arraste e concentração da solução, a adição de um aditivo orgânico se mostra fundamental na análise das influências de aspectos como tensão superficial, densidade e viscosidade do meio na formação de gotículas, ainda menores às obtidas por meio de solução aquosa.

Para o estudo em questão, foi escolhida a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  para a variação de adição de aditivo à solução precursora, devido esta composição apresentar uma faixa de tamanho médio de partícula entre 200-600 nm, a partir da solução precursora na concentração de 0,050 mol L<sup>-1</sup>, além da baixa influência da dopagem se comparado com as composições  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  e  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ .

## Anexo 2.1 – Caracterização estrutural por difração de raios X

A formação da fase  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ , acompanhada por difração de raios X, mostrou a presença da fase  $NaNbO_3$  de simetria ortorrômbica e grupo espacial  $Pbma$  ( $n^\circ 57$ ), identificadas pela ficha JCPDS 33-1270. Os difratogramas são mostrados na Figura A2.1.

Figura A2.1. Difratogramas de raios X da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  em função da adição de aditivo à solução precursora.



Os difratogramas apresentam a fase principal  $NaNbO_3$ , sem a presença de fases secundárias. O tamanho médio de cristalito, sumarizado na Tabela A2.1, mostra a evolução da cristalinidade em função da natureza e da porcentagem de aditivo adicionado à solução. É observado um aumento crescente do tamanho médio de cristalito em função do aumento da porcentagem de etanol adicionado ao meio. Além disso, alterando o aditivo para etilenoglicol, é observado o mesmo comportamento crescente. Ambos os aditivos contribuem para o aumento da cristalinidade e corroboram com os trabalhos reportados na literatura.

Tabela A2.1. Tamanho médio de cristalito para a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  em função da variação de aditivo à solução precursora.

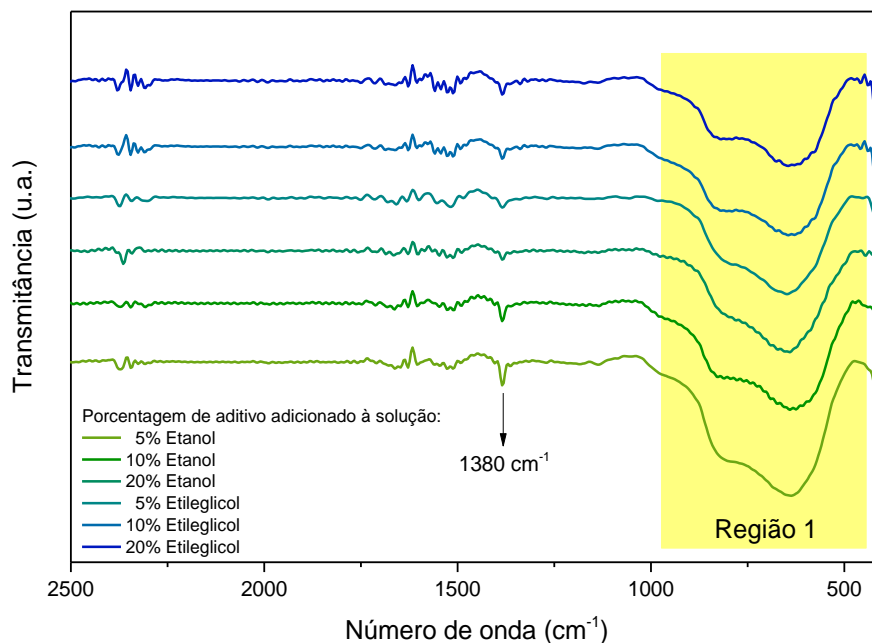
<b>Aditivo</b>	<b>(%)</b>	<b>Tamanho médio de cristalito (nm)</b>
<b>Etanol</b>	05	10,2
	10	10,4
	20	10,6
<b>Etilenoglicol</b>	05	10,6
	10	10,8
	20	10,8

O crescimento linear do tamanho médio de cristalito, em função da adição de etanol, está relacionado ao processo de pirólise ser maior devido a contribuição da diminuição da temperatura de ebulição do meio. Assim, com a evaporação acelerada, o processo de pirólise é privilegiado. Em contrapartida, a adição de etilenoglicol contribui com o aumento da viscosidade do meio e aumento da tensão superficial, privilegiando a formação de gotículas maiores, o qual é obtido um tamanho médio de cristalito maior em relação a adição de etanol. O aumento da gotícula resulta numa maior concentração de sais e, portanto, uma maior precipitação, resultando num tamanho de cristalito maior.

## **Anexo 2.2 – Análise das ligações químicas por espectroscopia na região do infravermelho**

As amostras obtidas para a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a fim de observar mudanças químicas na estrutura em função da variação de aditivo e sua porcentagem à solução precursora. A Figura A2.2 mostra os espectros obtidos para o  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  com adição de etanol e etilenoglicol.

Figura A2.2. Espectros de absorção na região do infravermelho para a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  em função da adição de aditivo à solução precursora.



Para as composições já apresentadas anteriormente, é observado uma região principal (região 1), contendo uma banda de maior intensidade, em aproximadamente  $649\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao modo vibracional do  $NbO_6$  referente à ligação Nb-O-Nb na estrutura. Uma segunda banda associada à banda principal, em aproximadamente  $790\text{ cm}^{-1}$ , é associada a um alargamento assimétrico da ligação Nb-O do octaedro, ocasionado pela presença de  $K^+$ , indicando uma estrutura perovskita mais cristalina.

Além da região principal, é observada uma banda centrada em  $1386\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento simétrico da ligação N-O. Como citado anteriormente, a presença de ligação N-O possivelmente pode estar relacionada a uma pirólise incompleta dos precursores e a adsorção de  $NO_2$  ao material final.

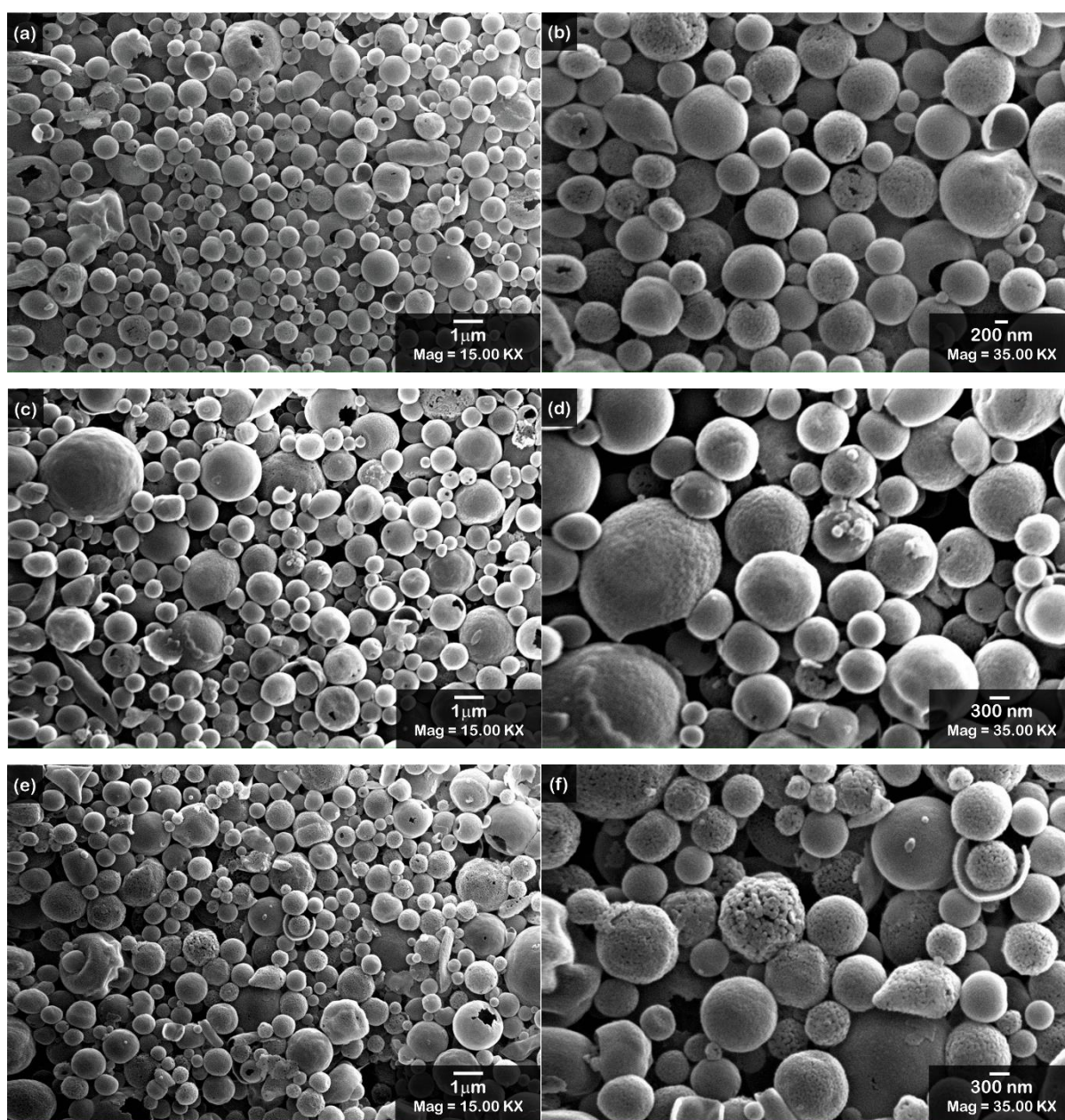
A ausência da banda na região de  $1270\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao grupamento C=O, indica que o processo de pirólise é melhorado com a adição de aditivos à solução precursora.

### Anexo 2.3 – Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura

A análise de tamanho e morfologia de partícula foi realizada por microscopia eletrônica de varredura para os pós obtidos para a composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  em função do aditivo, etanol e etilenoglicol, adicionado à solução precursora.

As micrografias relacionadas às amostras obtidas a partir da adição de etanol à solução precursora são mostradas na Figura A2.3.

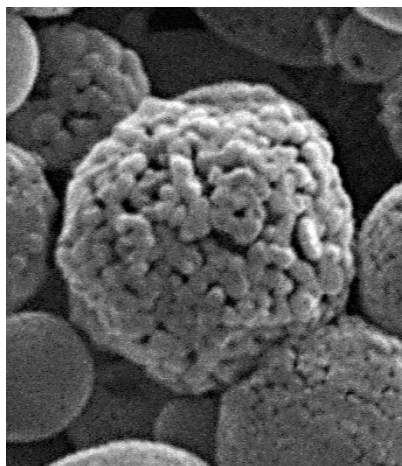
Figura A2.3. Micrografia eletrônica de varredura da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  em função da porcentagem de etanol adicionado à solução precursora.



As partículas obtidas apresentam formato esférico e superfície porosa, além de ocas. Entretanto, um novo aspecto é observado para as partículas obtidas com a adição de etanol, uma vez que elas apresentam superfícies rugosas a baixa concentração de etanol. No entanto na concentração a 20% as partículas exibem uma superfície constituídas de subpartículas de tamanho variante entre 60 a 80 nm.

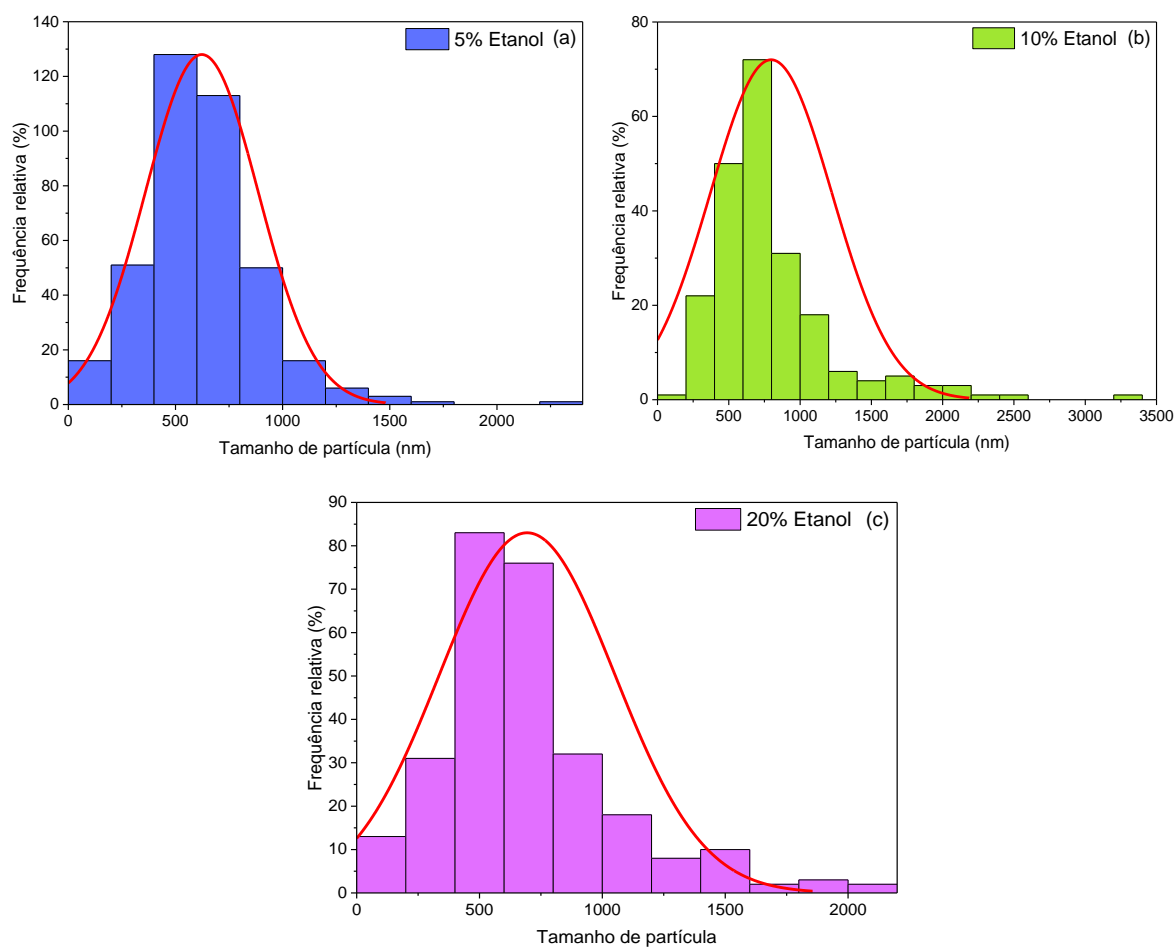
Ampliando a Figura A2.3(f) é possível visualizar uma nanoestrutura formada por partículas nanométricas. A formação dessa estrutura é devida a alta taxa de evaporação que a concentração de etanol fornece para a solução, resultando em partículas nanométricas secundárias na constituição de uma partícula maior. A ampliação está ilustrada na Figura A2.4.

Figura A2.4. Micrografia da partícula/estrutura formada por nanopartículas.



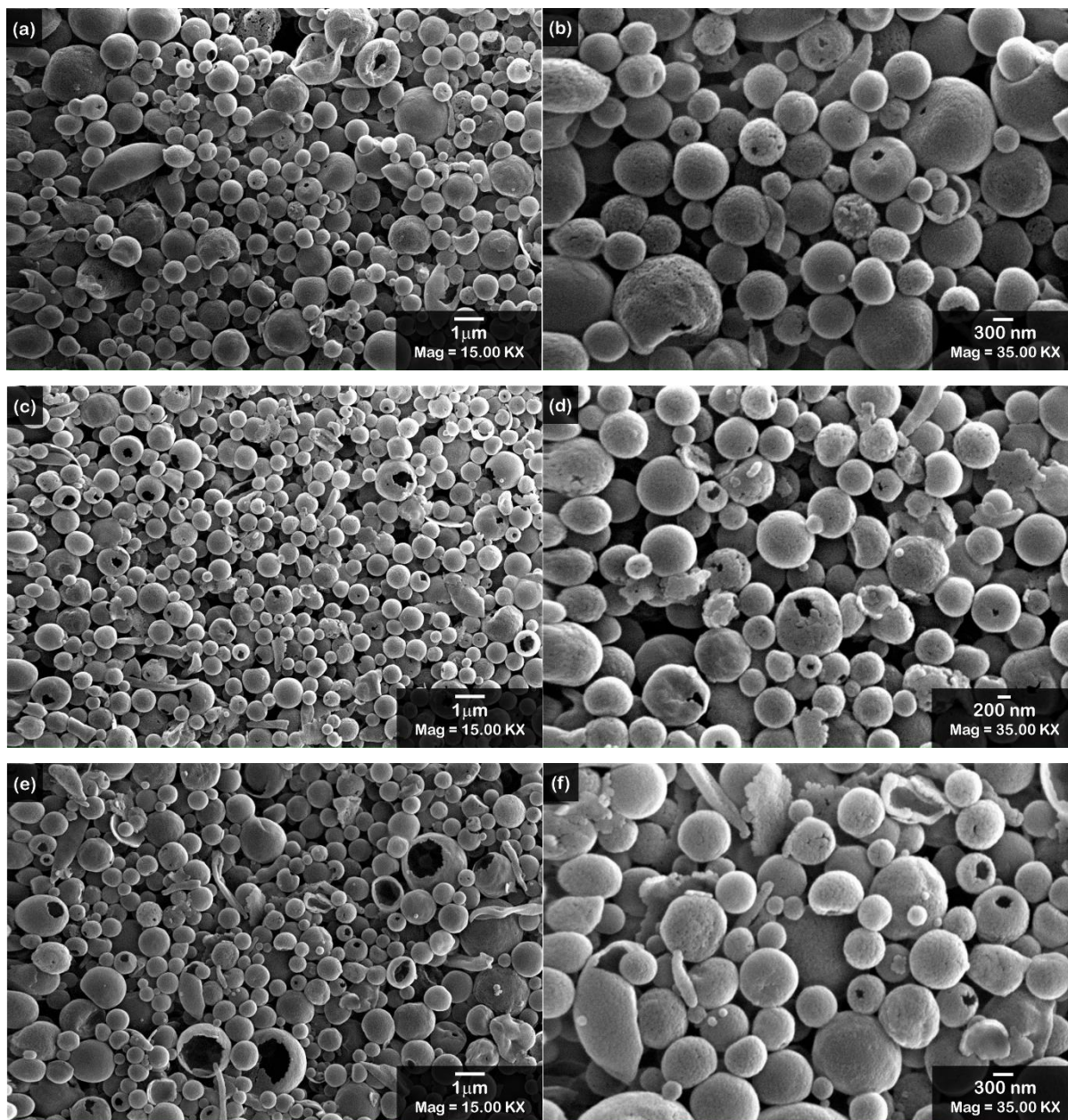
O tamanho de partícula revelou um aumento crescente em função do aumento da concentração de etanol e pode ser visualizado através da Figura A2.5. A porcentagem de 10% de etanol indica maior concentração de partícula de tamanho de 500 nm, para um total de 219 partículas contadas, enquanto que para as porcentagens 5% e 20% de etanol, indicam uma faixa ente 500 e 700 nm, para um total de 386 e 279 partículas contabilizadas, respectivamente, além de um aumento considerável de partículas maiores que o tamanho médio. Portanto, a adição de etanol parece não influenciar na diminuição do tamanho de partícula. Entretanto, a possibilidade de obtenção de nanoestruturas se torna interessante, uma vez que o aumento da superfície de contato é desejável na fotocatalise.

Figura A2.5. Histogramas do tamanho de partícula em função da adição de etanol à solução precursora.



A Figura A2.6 mostra as micrografias para as amostras obtidas a partir da variação de etilenoglicol adicionado à solução precursora. As partículas apresentam formato esférico, superfície porosa e conta com partículas ocas, partículas em cascas e em formato de bastões.

Figura A2.6. Micrografia eletrônica de varredura da composição  $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$  em função da porcentagem de etilenoglicol adicionado à solução precursora.



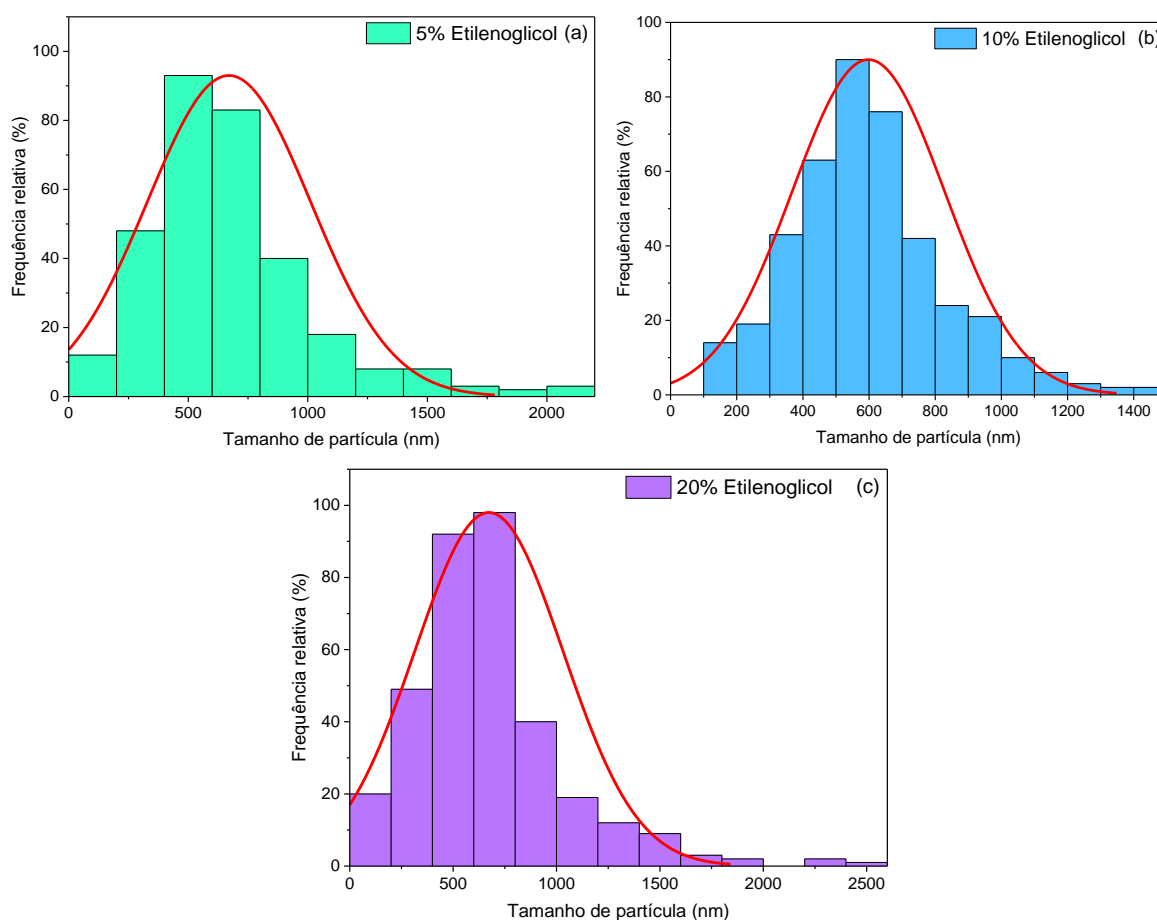
Assim, como observado pela adição de etanol, o tamanho de partícula aumenta linearmente com o aumento da porcentagem de etilenoglicol adicionado à solução precursora. A Figura A2.7 mostra os histogramas da variação de tamanho de partícula obtida em função da porcentagem de etilenoglicol adicionado à solução precursora. Com a adição de 5% de etilenoglicol há um aumento na faixa de tamanho de partículas entre 500 nm a 2 μm, tendo como 500 nm, o principal tamanho de partícula, para um total de 319 partículas contadas. O aumento da ocorrência de partículas maiores que 500 nm é acompanhado do aumento da



concentração de etilenoglicol. Portanto, é observado para a adição de 10% de etilenoglicol, uma faixa de tamanho de partícula de 600 nm até 1,4  $\mu\text{m}$ , para um total de 319 partículas contadas. O mesmo é observado para a adição de 20% de etilenoglicol, tendo como tamanho de partícula principal em torno de 600 nm, além do surgimento de partículas ainda maiores, da ordem de 2,5  $\mu\text{m}$ , para um total de 347 partículas contadas.

O aumento do tamanho de partícula em função da adição de etilenoglicol, era esperado, uma vez que o aumento da concentração de etilenoglicol na solução precursora, aumenta a viscosidade do meio, produzindo assim, gotículas maiores. Entretanto, era esperado também a obtenção de partículas densas, o que não foi observado.

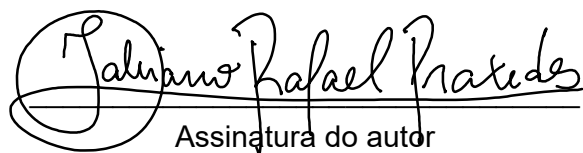
Figura A2.7. Histogramas do tamanho de partícula em função da adição de etilenoglicol à solução precursora.



## TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 09 / 04 / 2019

  
Assinatura do autor