

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 29/06/2024



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

Fabiano Rafael Praxedes

Heteroestruturas de Niobato de Sódio e Potássio dopadas com Tungstênio e Nitrogênio para a Remediação de Contaminantes Orgânicos

São José do Rio Preto
2023

Fabiano Rafael Praxedes

Heteroestruturas de Niobato de Sódio e Potássio dopadas com Tungstênio e Nitrogênio para a Remediação de Contaminantes Orgânicos

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof^a. Dr^a. Sylvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2023

P919h

Praxedes, Fabiano Rafael

Heteroestruturas de Niobato de Sódio e Potássio dopadas com Tungstênio e Nitrogênio para a Remediação de Contaminantes Orgânicos / Fabiano Rafael Praxedes. -- São José do Rio Preto, 2023
192 p.

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

Orientadora: Silvania Lanfredi

1. Niobatos alcalinos. 2. Heteroestruturas. 3. Spray pirólise. 4.
Fotocatálise. 5. Energia. 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

Heteroestruturas de Niobato de Sódio e Potássio dopadas com Tungstênio e Nitrogênio para a Remediação de Contaminantes Orgânicos

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi
UNESP – Campus Presidente Prudente
Orientadora

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
UNESP – Campus de Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Claudia Longo
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
UFPB – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia
UEL – Universidade Estadual de Londrina

Presidente Prudente
29 de junho de 2023

À minha mãe,
Aparecida N.S. Praxedes,
por seu amor maternal,
apoio incondicional
e carinho.

AGRADECIMENTOS

Orientação e colaboração

Agradeço à Profa. Dra. Sylvania Lanfredi pela orientação ao longo deste doutorado. Expressar em poucas linhas meus agradecimentos à sua pessoa é insuficiente frente aos ensinamentos e o apoio incondicional e motivador a mim concedidos nesses quatro anos, sem os quais não seria possível executar esse trabalho com rigor. Sou profundamente grato não somente pela colaboração exitosa e pelo seu espírito vivaz e inspirador, mas também por seu exemplo de pessoa humana, ética e profissional.

I am deeply grateful to Prof. Dr. Juan Matos for his great personality and example of a scientist. I am delighted to have had your collaboration over the last few years, where I could learn so much from you and, at the same time, be inspired by your passion for science, especially for photocatalysis. Also, you are an example to me of human kindness, ethic, and professionalism. Thank you.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos F.S. Teixeira por sua colaboração neste trabalho. Seu espírito intrinsecamente científico, criativo e ético é inspirador. Sou profundamente grato por sua amizade e por seu exemplo de pessoa humana e profissional.

Agradeço também ao Dr. André O. Oliveira por sua amizade e expresso a mais viva felicidade por sua colaboração acerca do desafio de estudar os materiais, aqui reportados, por eletroquímica. Além disso, expresso minhas considerações por seu exemplo de pessoa amiga, ética e profissional, com que tive o prazer de conviver no período de representação discente. Além disso, agradeço ao Miquéias L. Portugal, o qual herdou os estudos eletroquímicos, ao qual expresso meus mais vivos sentimentos de alegrias à sua jornada científica, pelo seu espírito solícito e por sua amizade.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos A.L. Nobre, por sua colaboração e aprendizado ao longo dos últimos anos, e expresso minhas profundas considerações por seu rigor científico, profissionalismo e ética.

Auxílio Técnico

Agradeço aos Técnicos da Central de Laboratórios da FCT-Unesp, Gabriel M.M. Shinohara, Sidney S. Leirião e Marcelo J.M. Bartholomei, pela amizade, dedicação e auxílio ao longo deste doutorado.

Agradeço ao Elton Yamada, assistência técnica da FCT-Unesp, por toda assistência ao longo desses anos. Seu altruísmo, espontaneidade, solicitude, otimismo e serenidade mostram sua grandeza de espírito. Expresso, assim, minha mais profunda gratidão e oro por sua felicidade.

Agradeço à Angélica Sanches Peres, secretária do Departamento de Química e Bioquímica da FCT-Unesp, pela amizade e carinho ao longo desses anos. Além disso, expresso os mais vivos sentimentos de gratidão e alegria por todo seu apoio e assistência.

Financiamento e Auxílio Técnico Científico

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.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação microscopia eletrônica é reconhecida pela assistência durante os experimentos da proposta 20210387. Agradeço ao Dr. Carlos Alberto Ospina Ramirez, LNNano, pela assistência durante a execução da proposta e pela oportunidade de participar do concurso de imagens científicas da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, alcançando o terceiro lugar com o Nanosol.

Agradeço ao Prof. Dr. Mateus B. Cardoso, Divisão de Matéria Mole e Biológica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por conceder algumas análises de fisissorção de N₂ para as amostras dopadas com nitrogênio.

Agradeço ao Prof. Dr. Valdemiro P.C. Júnior, Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais da FCT-Unesp, por conceder as análises de Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível e as análises por Espectroscopia na Região do Infravermelho.

Agradecimentos pessoais

Agradeço a Deus pelas constantes graças e, em especial, pela graça de concluir mais este trabalho. Pois, Dele e por Ele e para Ele são todas as coisas.

Agradeço à minha mãe Cida, pelo seu exemplo de mãe, ser sublime transcrito em amor, carinho, amparo, e coração aberto e acolhedor. O seu exemplo e o seu apoio foram primordiais e seu amor me formou e me tornou o que sou. Obrigado mãe, por ser para mim exemplo de espírito determinado, vivaz e profundamente humano.

Expresso minha gratidão em memória de meu pai, Ari Praxedes, por seu exemplo de pai, honradez e amorosidade. Além disso, expresso imensa alegria por ser um filho afortunado por ter convivido e aprendido os princípios e valores da vida com sua pessoa de coração valoroso.

Aos meus irmãos, Adriano A. Praxedes e Juliano Praxedes, expresso minha gratidão por todo carinho e apoio e profunda felicidade por tê-los em minha vida.

A todos os meus amigos expresso minha imensa gratidão, pois de cada um tive a alegria da amizade e o apoio incondicional, força motriz que me impulsionou e impulsiona sempre a seguir em frente.

Resumo

Partículas esféricas nanoestruturadas baseadas em niobato de sódio e potássio foram sintetizadas pelo método de spray pirólise ultrassônico e aplicadas em reações fotocatalíticas de degradação de corante (modelo de poluente ambiental) e na oxidação da molécula de água (geração de energia verde). O trabalho compreende o estudo em quatro etapas: **(i)** síntese do niobato de sódio e potássio (KNN), $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, e síntese do niobato de sódio e potássio dopado com tungstênio (KNW), $K_{0,5}Na_{0,5}(W_xNb_{1-x})O_3$, onde $x = 1-3$ % em mol; **(ii)** síntese da heteroestrutura autogerada *in situ* do sistema KNW/g- C_3N_4 ; **(iii)** Estudo fotocatalíticos dos pós obtidos nas etapas **(i-ii)** sobre a degradação do corante Basic Blue 41, como modelo de poluente ambiental; **(iv)** Estudo fotoeletrocatalítico dos pós obtidos nas etapas **(i-ii)** para geração de energia verde por meio da reação de evolução de oxigênio pela oxidação da molécula de água. Os sistemas destacados nas etapas **(i)** e **(ii)** foram sintetizados pelo método de síntese por spray pirólise, sendo obtidos pelo rápido tratamento térmico ($600 - 700^\circ C$) de um aerossol produzido por pulverização ultrassônica da solução precursora (50 mmol L^{-1}). Este método permitiu a obtenção de pós nanoestruturados, homogêneos em composição e em tamanho de partículas, além da geração *in situ* de heteroestruturas KNW/g- C_3N_4 . Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), com o refinamento dos parâmetros estruturais pelo Método de Rietveld. Outras caracterizações foram realizadas por meio da espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (DR|UV-Vis), e por microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Além disso, a análise textural das partículas foi caracterizada por fisissorção de N_2 pelo método de BET. As heteroestruturas autogeradas KNW/g- C_3N_4 foram caracterizadas por análise elementar CHN e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Por fim, estudos sistemáticos envolvendo processos fotocatalíticos, para degradação do corante Basic Blue 41, e fotoeletrocatalíticos, para evolução de oxigênio pela oxidação da molécula de água, foram conduzidos sob luz ultravioleta e visível e o mecanismo de reação foi estabelecido.

Palavras-chave: Niobatos alcalinos. Heteroestruturas. Spray pirólise. Fotocatálise. Energia.

Abstract

Nanostructured spherical particles based on sodium-potassium niobate were synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method and applied in photocatalytic dye degradation reaction (environmental pollutant model) and water molecule oxidation (green energy generation). The work comprises a study in five steps: **(i)** synthesis of sodium-potassium niobate (KNN), $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, and synthesis of tungsten-doped sodium-potassium niobate (KNW), $K_{0.5}Na_{0.5}(W_xNb_{1-x})O_3$, where $x = 1-3$ mol %; **(ii)** synthesis of the *in situ* self-assembled heterostructure of the KNW/g- C_3N_4 system; **(iii)** Photocatalytic study of the powders obtained in steps **(i-ii)** on the degradation of the Basic Blue 41 dye, as an environmental pollutant model; **(iv)** Photoelectrocatalytic study of the powders obtained in steps **(i-ii)** for the generation of green energy through the oxygen evolution reaction by the oxidation of the water molecule. The systems highlighted in steps **(i)** and **(ii)** were synthesized by the spray pyrolysis synthesis method, being obtained by the rapid thermal treatment (600 – 700°C) of an aerosol produced by ultrasonic spraying of the precursor solution (50 mmol L⁻¹). This method allowed obtaining nanostructured powders, homogeneous in composition and particle size, in addition to the *in-situ* generation of KNW/g- C_3N_4 heterostructures. Powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) with the refinement of the structural parameters by the Rietveld Method. Other characterizations were performed by spectroscopy in the infrared region (FTIR) and absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region (DR|UV-Vis), and by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Furthermore, the textural analysis of the particles was characterized by N₂ physisorption using the BET method. The self-assembled KNW/g- C_3N_4 heterostructures were characterized by CHN elemental analysis and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Finally, systematic studies involving photocatalytic processes, for the degradation of the Basic Blue 41 dye, and photoelectrocatalytic processes, for the evolution of oxygen by the oxidation of the water molecule, were conducted under ultraviolet and visible light and the reaction mechanism was established.

Keywords: Alkaline niobates. Heterostructures. Pyrolysis spray. Photocatalysis. Energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 3.1** Representação da estrutura perovskita: (a) representação da coordenação octaedral do sítio B e (b) representação da coordenação cubo-octaedral do sítio A. 25
- Figura 3.2** Diagrama de fases do niobato de sódio e potássio (KNbO_3 – NaNbO_3). 28
- Figura 3.3** Representação das simetrias ortorrômbicas com grupo espacial (a) $Pbcm$ – centrosimétrico e (b) $P21ma$ – polar. 29
- Figura 3.4** Transformação físico-química das gotículas durante o processo de pirólise. Fonte. Elaborado pelo próprio autor. 35
- Figura 3.5** Esquema da reação fotocatalítica de um semiconductor irradiado por luz e seu respectivo diagrama de energia em função da distância entre a superfície e o interior da partícula sólida. 36
- Figura 4.1** Esquema experimental do processo de pirólise. 49
- Figura 4.2** Imagens de SEM e distribuição do tamanho de partículas das amostras de niobato de sódio e potássio: (a) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), (b) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1), (c) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2), (d) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (e) Representação esquemática da formação da partícula pelo método de spray pirólise ultrassônico. 54
- Figura 4.3** Imagens de SEM em (a,b) campo escuro anular em alto ângulo e com (c) elétrons difratados do pó de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$. (e) Representação esquemática da partícula oca. 56
- Figura 4.4** Imagens de TEM e HRTEM e padrões SAED. (a,b,c,d): $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN); (e,f,g,h): $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); (i,j,k,l): $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2) e (m,n,o,p): $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). 57
- Figura 4.5** Análise da coexistência de simetrias no $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$. (a) Imagem de HRTEM. A caixa branca destaca a região onde foi aplicada a análise por FFT. (b) Imagem de FFT da região demarcada na imagem de HRTEM. 58
- Figura 4.6** Imagens de STEM-HAADF e os respectivos espectros de EDX dos pós: (a) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN), (b) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1), (c) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2), (d) $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). 59
- Figura 4.7** Análise textural e de porosidade do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (a,d,g,j) Isotermas de adsorção-desorção de N_2 a -196°C ; (b,e,h,k) Volume cumulativo de poro; (c,f,i,l) distribuição do tamanho de poro. 61
- Figura 4.8** (a) Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (b-e) Ajuste teórico (linha vermelha) da deconvolução dos espectros (linha preta) na região do infravermelho abaixo de 1000 cm^{-1} . 64
- Figura 4.9** (a) Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível em termos da teoria de Kubelka-Munk do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,99}\text{W}_{0,01})\text{O}_3$ (KNW1); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,98}\text{W}_{0,02})\text{O}_3$ (KNW2); $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_3$ (KNW3). (b) Representação gráfica do método de Tauc para transição indireta. (c) Regressão linear do método de Tauc no intervalo de 3,2–4,0 eV. 66

- Figura 4.10** (a) Difractogramas do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: 69
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2);
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3). (b) Ampliação da região 2θ : $21,5^\circ - 33,5^\circ$.
Difractograma com refinamento pelo método de Rietveld do niobato de sódio e potássio
com: (c) simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbcm*; (d) simetria ortorrômbica e grupo
espacial *Amm2*; (e) simetria monoclinica e grupo espacial *Pm*; (f) Difractograma com
refinamento pelo método de Rietveld considerando ambas as simetrias ortorrômbica
Pbcm e monoclinica *Pm*.
- Figura 4.11** Célula unitária e sistema de rotação do octaedro NbO_6 do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$: (a) simetria 71
ortorrômbica e grupo espacial *Pbcm*; (b) simetria monoclinica e grupo espacial *Pm*.
Formato anisotrópico de cristalito dos pós: (c) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN), (d)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2), (f)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3). Representação esquemática dos modos de simetria (g)
GM4– e (h) GM5–. (i) Estrutura cristalina da simetria monoclinica.
- Figura 5.1** Imagens de SEM e distribuição do tamanho de partículas das amostras (a) 92
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1-5G), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2-5G) e (c)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3-5G), obtidas com 5% m/V de glicina à solução
precursora.
- Figura 5.2** Imagens de SEM de (a) campo escuro anular de alto ângulo (*High Angle Annular Dark* 93
Field – HAADF) e (b) campo escuro ou elétrons difratados (*Dark Field*) das partículas
da amostra $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2-5G) com 5% m/V de glicina à solução
precursora. (c) Respresentação esquemática das partículas de KNW2-5G.
- Figura 5.3** Imagens de TEM e HRTEM e padrões SAED. (a,b,c,d): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ 95
(KNW1-10G); (e,f,g,h): $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2-10G); (i,j,k,l):
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3-10G), com 10% m/V de glicina à solução precursora.
- Figura 5.4** (a) Imagem HRTEM da amostra $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com 10% m/V de glicina à 96
solução precursora. (b) Ampliação da região delimitada. (c) Padrão de difração obtida por
meio da aplicação do FFT sobre a ampliação.
- Figura 5.5** Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ das amostras: (a) 97
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10%
glicina (KNW1-10G), (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G), (d)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G), (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5%
glicina (KNW3-5G) e (f) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).
- Figura 5.6** Volume cumulativo e distribuição do tamanho de poro das amostras (a, g) 99
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G), (b, h) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5%
glicina (KNW2-5G), (c, i) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G), (d, j)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (e, k) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10%
glicina (KNW2-10G), e (f, l) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).
- Figura 5.7** (a) Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ 101
codopadas com tungstênio e nitrogênio. (b) Ampliação da região $1750 - 1000\text{ cm}^{-1}$.
- Figura 5.8** (a) Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível em termos da teoria de 102
Kubelka-Munk. Representação gráfica do método de Tauc para transição indireta e
regressão linear do método de Tauc no intervalo de $3,36 - 4,32\text{ eV}$ das amostras (b)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ com 5% e 10% de glicina (KNW1-5G e KNW1-10G), (c)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ com 5% e 10% de glicina (KNW2-5G e KNW2-10G), (d)
 $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com 5% e 10% de glicina (KNW3-5G e KNW3-10G).
- Figura 5.9** Espectros de energia das amostras (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G) e 106
(b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G). Espectros Nb 3d das amostras

(c) KNW3-5G e (d) KNW3-10G. Espectros O 1s das amostras (e) KNW3-5G e (f) KNW3-10G. Espectros N 1s das amostras (g) KNW3-5G e (h) KNW3-10G.

- Figura 5.10** (a) Difractogramas dos niobatos de sódio e potássio codopados com tungstênio e nitrogênio. (b) Difractograma com refinamento pelo método de Rietveld do pó $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (R_p : 8,87, R_{wp} : 11,5, R_{exp} : 9,47, χ^2 : 1,48). (c) Representação da célula unitária e (d) formato anisotrópico de cristalito dos pós de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopados com tungstênio e nitrogênio. 109
- Figura 6.1** Cinética de degradação do corante Basic Blue 41 (BB41) (1 L, 26 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sob irradiação por luz UV-C: (a) Fotólise do direta do corante BB41; (b) Fotodegradação mediada por $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e amostras dopados com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3); (c) Fotodegradação mediada pelas heteroestruturas $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3/g-C_3N_4$ (KNW1-5G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3/g-C_3N_4$ (KNW2-5G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3/g-C_3N_4$ (KNW3-5G) obtido com 5% de glicina à solução precursora. (d) Fotodegradação mediada pelas heteroestruturas $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3/g-C_3N_4$ (KNW1-10G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3/g-C_3N_4$ (KNW2-10G); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3/g-C_3N_4$ (KNW3-10G) obtido com 10% de glicina à solução precursora. 129
- Figura 6.2** Descoloração do corante BB41 mediada pelos fotocatalisadores (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ e (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. 130
- Figura 6.3** Concentração de corante adsorvido (n_{ads}) sobre a superfície das partículas dos catalisadores: KNN: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$; KNW1: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$; KNW2: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$; KNW3: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$; KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. 131
- Figura 6.4** Regressão linear da cinética de degradação do corante BB41: (a) fotólise direta, (b) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3); (f) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G); (g) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G); (h) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G); (i) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G); (j) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G); (k) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G). 134
- Figura 6.5** (a) Influência da dopagem de tungstênio sobre a concentração de BB41 adsorvido sobre os catalisadores: KNN: $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$; KNW1: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$; KNW2: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$; KNW3: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$; KNW1-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina; KNW2-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina; KNW3-5G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina; KNW1-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina; KNW2-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina; KNW3-10G: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. (b) Correlação entre a velocidade de reação global e a concentração de superfície. 138
- Figura 6.6** Análise das espécies reativas geradas in situ na cinética de degradação do corante BB41 mediada pelos catalisadores (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ e (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina. 140
- Figura 6.7** Espectros de massa do corante no tempo zero. 141
- Figura 6.8** Espectros de massa da alíquota degradada após 60 minutos. 142
- Figura 6.9** Espectros de massa da alíquota degradada após 120 minutos. 143
- Figura 6.10** Espectros de massa da alíquota degradada após 180 minutos. 143

Figura 6.11	Espectros de massa da alíquota degradada após 360 minutos.	144
Figura 6.12	Mecanismo geral da reação de fotodegradação do corante BB41.	144
Figura 7.1	Atividade fotoeletrocatalítica para reação de desprendimento de oxigênio monitorada por voltametria linear: (a) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	153
Figura 7.2	Atividade fotoeletrocatalítica para a reação de desprendimento de oxigênio monitorada por voltametria linear: (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -5% glicina (KNW1-5G); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G), (f) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).	155
Figura 7.3	Diagramas de impedância eletroquímica dos catalisadores no escuro e na luz sob potencial fixo aplicado de +1,50 V vs SCE. (a) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3); (e) Comparação entre os gráficos de Nyquist sob irradiação. (f) Modelo de circuito equivalente usado no ajuste dos parâmetros impedimétricos tanto na ausência quanto na presença de luz.	156
Figura 7.4	Diagramas de impedância eletroquímica dos catalisadores no escuro e na luz sob potencial fixo aplicado de +1,50 V vs SCE. (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G); (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G); (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).	157
Figura 7.5	(a) Amperometria eletroquímica da REO induzida pela incidência de luz por uma lâmpada LED (luz branca) de 30 W para o catalisador $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$. (b) Ampliação do intervalo de reação entre 45-60 min. (c) Carregamento pelo tempo de reação obtido por meio da aplicação do intervalo de potencial 0,80 a 1,50 V vs SCE em 20 mL de Na_2SO_4 0,10 mol L ⁻¹ (pH = 6,70). As medidas foram realizadas em ambiente previamente saturado de N ₂ , 20 minutos antes da reação.	163
Figura 7.6	Correlação entre a frequência de rotatividade (TOF) e o tempo de vida do elétron (τ) sobre os catalisadores $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2) e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	166
Figura 7.7	Espectro de emissão da lâmpada de LED (30 W) de luz branco-frio disponibilizado pela fabricante Phillips.	167
Figura 7.8	Mecanismo proposto para a reação de evolução de oxigênio (REO) sobre os fotocatalisadores $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -dopados com tungstênio com base na ref [55].	168
Figura A1	Difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld para a simetria monoclinica para as amostras (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNNW1), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNNW2) e (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNNW3).	180
Figura A2	Difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld da simetria monoclinica das amostras (a) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -5% glicina (KNW2-5G), (b) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G), (c) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina (KNW1-10G), (d) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina (KNW2-10G) e (e) $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).	181

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Frações atômicas derivadas dos espectros EDX e sua correlação com a estequiometria proposta.	60
Tabela 4.2	Propriedades texturais das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	62
Tabela 4.3	Dados obtidos da deconvolução dos espectros de FTIR do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3) na região abaixo de 1000 cm^{-1} e características ópticas obtidas por meio da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis.	65
Tabela 4.4	Tamanho médio de cristalito da amostra de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	72
Tabela 4.5	Valores de entrada no programa AMPLIMODES [27]: estrutura Aristotype (alta simetria) e estrutura Hettotype (baixa simetria) e a matriz transformação.	74
Tabela 4.6	Representações irredutíveis (Irrep) usadas na decomposição da simetria cúbica de grupo espacial $Pm-3m$ em monoclinica de grupo espacial Pm .	75
Tabela 4.7	Representações irredutíveis (Irrep), subgrupo isotrópico relativo e amplitudes correlatas obtidas da decomposição da simetria cúbica de grupo espacial $Pm-3m$ em simetria monoclinica de grupo espacial Pm do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	75
Tabela 4.8	Distorções nas amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2); $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3) baseadas no conjunto de distâncias de ligação e ângulos de ligação dos octaedros relacionados aos Nb1 e Nb2 da simetria monoclinica.	77
Tabela 5.1	Propriedades texturais das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopadas com tungstênio e nitrogênio.	98
Tabela 5.2	Dados ópticos obtidos por meio da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis.	103
Tabela 5.3	Concentração dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopadas com tungstênio e nitrogênio.	105
Tabela 5.4	Resultados da análise superficial por XPS das amostras $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina (KNW3-5G) e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina (KNW3-10G).	107
Tabela 5.5	Parâmetros de rede (a, b, c e b), volume de célula unitária (V) e tamanho médio de cristalito (D) das amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopadas.	110

Tabela 5.6	Distorções nas amostras de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -codopadas com tungstênio e nitrogênio baseadas no conjunto de distâncias de ligação e ângulos de ligação dos octaedros relacionados aos Nb1 e Nb2 da simetria monoclinica.	112
Tabela 5.7	Valência dos sítios cristalográficos da estrutura perovskita do niobato de sódio e potássio de simetria monoclinica.	115
Tabela 6.1	Parâmetros de adsorção e fotodegradação do corante BB41 mediados por niobatos alcalinos.	135
Tabela 7.1	Resultados derivados da voltametria linear para a OER e a atividade fotoeletroquímica em termos de frequência de rotatividade (TOF).	154
Tabela 7.2	Parâmetros estimados a partir da EIE a +1.5 V vs. SCE (+1.2 V vs. RHE). Resistência da solução ($R\Omega \approx 50 \Omega \text{ cm}^{-2}$).	158
Tabela 7.3	Valores de TOF comparativos para REO por diferentes fotocatalisadores.	162
Tabela A1	Distâncias interplanares medidas a partir dos anéis difratados por SAED.	182
Tabela A2	Parâmetros de rede e volume de célula unitária do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ de acordo com as simetrias ortorrômbica (<i>Pbcm</i>), ortorrômbica (<i>Amm2</i>) e monoclinica (<i>Pm</i>) investigadas.	182
Tabela A3	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ para a simetria ortorrômbica (<i>Pbcm</i>).	182
Tabela A4	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ para a simetria ortorrômbica (<i>Amm2</i>).	183
Tabela A5	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ para a simetria monoclinica (<i>Pm</i>).	183
Tabela A6	Parâmetros de rede e volume de célula unitária do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ e das amostras dopadas com tungstênio: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ (KNW1), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ (KNW2) e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ (KNW3).	183
Tabela A7	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$.	184
Tabela A8	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$.	184
Tabela A9	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B_{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$.	185
Tabela A10	Distância de ligação do octaedro NbO_6 relacionado ao Nb1.	185
Tabela A11	Distância de ligação do octaedro NbO_6 relacionado ao Nb2.	185
Tabela A12	Ângulos de ligação nos octaedros NbO_6 relacionados aos Nb1 e Nb2.	186

Tabela A13	Ângulos de ligação entre octaedros NbO ₆ .	186
Tabela A14	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,99} W _{0,01})O ₃ com 5% de glicina à solução precursora.	187
Tabela A15	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,98} W _{0,02})O ₃ com 5% de glicina à solução precursora.	187
Tabela A16	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,97} W _{0,03})O ₃ com 5% de glicina à solução precursora.	188
Tabela A17	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,99} W _{0,01})O ₃ com 10% de glicina à solução precursora.	188
Tabela A18	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,98} W _{0,02})O ₃ com 10% de glicina à solução precursora.	189
Tabela A19	Posições de Wyckoff (WP), posições atômicas (x, y, z), fator isotrópico (B _{iso}) e o fator de ocupação (Occ) dos átomos no K _{0,5} Na _{0,5} (Nb _{0,97} W _{0,03})O ₃ com 10% de glicina à solução precursora.	189
Tabela A20	Distância de ligação do octaedro NbO ₆ relacionado ao Nb1 das amostras K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ codopadas.	190
Tabela A21	Distância de ligação do octaedro NbO ₆ relacionado ao Nb2 das amostras K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ codopadas.	190
Tabela A22	Ângulos de ligação nos octaedros NbO ₆ relacionados aos Nb1 e Nb2 das amostras K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ codopadas.	191
Tabela A23	Ângulos de ligação entre octaedros NbO ₆ das amostras K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ codopadas.	192

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 Justificativa	17
1.1 Referências	20
CAPÍTULO 2 Objetivos	23
CAPÍTULO 3 Estado da Arte	25
3.1 Estrutura Perovskita	25
3.2 Niobatos alcalinos	28
3.2.1 Niobato de sódio	28
3.2.2 Niobato de potássio	30
3.3 Heterojunção	31
3.4 Método de Spray Pirólise	34
3.5 Fotocatálise Heterogênea	35
3.6 Referências	39
CAPÍTULO 4 Niobato de sódio e potássio dopado com tungstênio	47
4.1 Introdução	47
4.2 Procedimento Experimental	48
4.2.1 Síntese	48
4.2.2 Caracterização	49
4.3 Resultados e Discussão	53
4.3.1 Morfologia e textura das partículas	53
4.3.2 Análise das ligações químicas por Espectroscopia na Região do Infravermelho e análise da propriedade óptica por Espectroscopia na Região do UV-Vis	63
4.3.3 Análise estrutural e refinamento da estrutura do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	67
4.3.4 Análise estrutural do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ dopado com tungstênio	73
4.4 Conclusões	78
4.5 Referências	79
CAPÍTULO 5 Niobato de sódio e potássio codopado com tungstênio e nitrogênio	84
5.1 Introdução	84
5.2 Procedimento Experimental	86
5.2.1 Síntese	86
5.2.2 Caracterização	87
5.3 Resultados e Discussão	90
5.3.1 Análise morfológica e textural	90

5.3.2	Análise das ligações químicas por Espectroscopia na Região do Infravermelho e análise da propriedade óptica por Espectroscopia na Região do UV-Vis	100
5.3.3	Análise elementar e análise espectroscópica por fotoelétron excitados por raios X	105
5.3.4	Análise estrutural e microestrutural por difração de raios X	108
5.4	Conclusões	117
5.5	Referências	119
CAPÍTULO 6 Propriedade Adsorptiva e Atividade Fotocatalítica		125
6.1	Introdução	125
6.2	Procedimento Experimental	126
6.2.1	Fotocatalisadores	126
6.2.2	Atividade Fotocatalítica	126
6.2.3	Avaliação das espécies ativas $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}^{2-}$	127
6.2.4	Identificação dos intermediários de reação	127
6.3	Resultados e Discussão	128
6.4	Conclusões	145
6.5	Referências	145
CAPÍTULO 7 Propriedade fotoeletrocatalítica para geração de energia verde		150
7.1	Introdução	150
7.2	Procedimento Experimental	151
7.2.1	Fotocatalisadores	151
7.2.2	Atividade fotoeletrocatalítica	151
7.2.3	Estudo eletroquímica	152
7.3	Resultados e Discussão	153
7.4	Conclusões	169
7.5	Referências	170
CAPÍTULO 8 Conclusões Gerais		175
CAPÍTULO 9 Perspectivas		179
APÊNDICE		180

CAPÍTULO 1 | Justificativa

Apesar da poluição e a proteção ambiental emergirem como um dos principais tópicos de preocupação em políticas públicas no final do século passado, eles ainda continuam sendo um desafio atualmente. O surgimento do vírus SARS-Cov-2 e as consequentes medidas restritivas do estado de quarentena, permitiu com a diminuição da atividade humana e industrial, a observação da poluição causada pela emissão de poluentes no ar e o descarte de contaminantes nos rios [1,2]. A poluição resultante da emissão industrial continua sendo um dos problemas pertinentes na sociedade atual e, apesar dos fatos, é esperado que a atividade industrial retorne de forma mais severa com a erradicação da epidemia. Além disso, outros exemplos de poluição a âmbito nacional têm ocorrido por meio do desmatamento da floresta amazônica [3] e por desastres ambientais, como o rompimento de barragens de resíduos de mineradoras [4]. Diante dos cenários nacional e internacional, o desenvolvimento de novas tecnologias eficientes, que possam auxiliar na remediação ambiental é altamente desejável.

Nesse contexto, novas propostas para a minimização da poluição têm motivado o desenvolvimento de processos mais eficientes na geração de energia sustentável e remediação ambiental, além de reformular o uso e descarte de resíduos químicos potencialmente tóxicos. A Química Verde e Sustentável tem guiado, portanto, o futuro das pesquisas, visando a necessidade atual e a preservação do futuro das novas gerações [5,6]. A fotocatalise heterogênea tem se destacado nesse meio, como uma das principais tecnologias de Química Verde na conversão de energia solar em processos reacionais oxidativos e geração de energia limpa [6]. Conseqüentemente, o uso de semicondutores como catalisador na conversão de energia solar abriu portas para o desenvolvimento de novos materiais fotocatalíticos. Semicondutores baseados em estrutura perovskita têm sido uma importante classe de materiais fotocatalíticos, os quais ganharam grande enfoque a partir de 1972, com a utilização do dióxido de titânio (TiO_2) na oxidação da molécula de água [7]. Desde então, novos fotocatalisadores, baseados na estrutura perovskita, têm sido propostos para o aumento da absorção fotônica e de eficiência quântica [8]. Recentemente, niobatos alcalinos de estrutura perovskita têm se destacado como promissores fotocatalisadores, devido à contribuição estrutural dos octaedros NbO_6 e ao alto nível de energia 4d do Nb [9,10]. No entanto, os niobatos alcalinos comumente possuem alta energia de banda proibida, o que delimita a ocorrência do processo de excitação eletrônica somente na região do ultravioleta [8-10]. Devido à baixa emissão de radiação UV [11] e à

limitação de absorção dos niobatos alcalinos à esta faixa de radiação no espectro solar, esforços têm sido realizados para tornar esses materiais absorvedores na luz visível [12].

Nesse contexto, a alteração na estrutura eletrônica dos niobatos alcalinos, por inserção de diferentes átomos dopantes, tem sido explorada a fim de diminuir a energia de banda proibida e reduzir processos recombinantes dos transportadores de cargas [8,12]. A inserção de átomos de tungstênio (W^{6+}), no sítio B da estrutura perovskita, tem demonstrado contribuir para a diminuição da energia de banda proibida, por meio das distorções provocadas pelas diferenças de raios iônicos e estados de oxidação entre os átomos da estrutura [13-15]. Além disso, ainda continua sendo pouco explorada a dopagem de nitrogênio e formação de nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) sobre óxido metálico [16]. A junção de diferentes materiais é interessante, pois a junção pode propiciar a extensão da faixa absorvedora do material final no espectro visível, além de aprimorar os aspectos da eficiência quântica [17]. Desse modo, o carbono grafítico [18] tem demonstrado que além de contribuir com a diminuição da energia de banda proibida, permite ainda o aumento da estabilidade química e da área superficial, e a contribuição com estruturas de bandas ($E_{BC} = -1,3$ V; $E_{BV} = 1,4$ V vs NHE, pH = 6,8) propícias para reações de fotodegradação [19]. O processo de geração *in situ* do $g-C_3N_4$ e da sua junção com o niobato de sódio e potássio dopado com tungstênio pode introduzir novas bandas entre os materiais, por meio da substituição parcial de oxigênio por nitrogênio no semiconductor [20,21]. Esta interação permite os orbitais 2p do nitrogênio introduzirem novos estados de energia, os quais facilitam o processo de excitação eletrônica, diminuindo, assim, a energia da banda proibida do material. No entanto, a geração de materiais em heteroestruturas requer, comumente, mais de uma etapa de síntese, o que eleva o custo e tempo de produção do material final. Desse modo, processos simplificados de síntese na heterojunção de materiais óxidos ao carbono são desejáveis em condições mais brandas, de baixa toxicidade e de baixo custo.

O método de spray pirólise apresenta algumas vantagens em relação a outros processos de síntese, como a obtenção de partículas esféricas (compostas por subpartículas nanométricas), formação de pós cristalinos monofásicos em uma única etapa de síntese, e maior controle da microestrutura a partir dos parâmetros experimentais [22]. Recentemente, Tarasov *et al.* [23] reportaram que a pirólise simultânea de ureia com TiO_2 leva a uma dopagem de nitrogênio em uma única etapa e em temperaturas mais baixas, em relação ao processo de amonólise. Por outro lado, conforme reportado por Zheng *et al.* [24], outros materiais podem ser obtidos por meio do processo dinâmico de precipitação de carbono pirolisado na presença de sais metálicos. Desse modo, a versatilidade do método de spray pirólise ultrassônico permite a adoção de novas

abordagens por meio do uso de aditivos à solução precursora [22,25]. Além disso, o método também permite modificar propriedades texturais das partículas. Essas características são importantes para o desenvolvimento de um fotocatalisador, uma vez que as reações ocorrem na superfície das partículas [8,12,22,25].

A obtenção de partículas esféricas e ocas por spray pirólise permite a abertura para diversas aplicações tecnológicas de armazenamento de energia e conversão [23,25-28]. Além disso, as partículas ocas podem ser aplicadas como nanoreatores, sensores de gás, transportadores de fármacos, baterias recarregáveis, supercapacitores, células solares, fotocatalisadores e células de combustível. Isto se deve à intrínseca natureza de poros que estes materiais oferecem, como alta área superficial, alta capacidade de carregamento, rápido transporte de íons e cargas, além de estrutura robusta [26-28]. Estas vantagens são fundamentais no desenvolvimento de fotocatalisadores ativos, as quais podem ser beneficiadas pela presença abundante de sítios ativos na superfície de partículas ocas.

Assim, motivados por essa premissa, este trabalho propõe, **pela primeira vez**, a síntese do niobato de sódio e potássio ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$), modificado por dopagem de tungstênio e codopagem de nitrogênio. A dopagem de tungstênio, no sítio B do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, promoverá, portanto, uma maior distorção do octaedro $[NbO_6]$ e, conseqüentemente, maior deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro. Assim, a distorção provocada pelo tungstênio permitirá, por meio da polarização, pelo deslocamento do nióbio, o favorecimento da excitação dos elétrons quando irradiados por fótons de energia. Por outro lado, a codopagem de nitrogênio permitirá um maior controle da distorção provocada pelo tungstênio, a fim de estabilizar a estrutura e balancear a diferença de cargas introduzidas na codopagem. Além disso, essa estratégia permitirá aprimorar as propriedades ópticas no material, estendendo a faixa absorvedora para além da região do ultravioleta, alcançando a região do visível. Por fim, a formação de heteroestruturas com g- C_3N_4 *in situ* e sob atmosfera oxidativa por spray pirólise é uma nova abordagem e, até o momento, **ainda inédita** na literatura, a fim de obter novos fotocatalisadores eficientes com absorção na região do visível do espectro solar e que sejam de baixo custo e ambientalmente amigáveis. Dessa forma, a obtenção de materiais estruturalmente complexos em uma única etapa de síntese por spray pirólise permite a ampliação em larga escala de materiais em heteroestrutura, o qual aliado às propriedades físico-químicas inerentes, são altamente desejáveis para aplicações fotocatalíticas. Portanto, o presente trabalho destaca a **originalidade** e **ineditismo** acerca da síntese, caracterização e aplicação dos materiais à base de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em sistemas de dopagem de tungstênio e codopagem de nitrogênio, bem

como formação de heteroestruturas por uma abordagem simplificada por meio da técnica de spray pirólise.

1.1. Referências

- [1] LIU, F., PAGE, A., STRODE, S. A., YOSHIDA, Y., CHOI, S., ZHANG, B., LAMSAL, L. N., LI, C., KROTKOV, N. A., ESKEES, H., RONALD VAN DER, A., VEEFKIND, P., LEVELT, P. F., HAUSER, O. P., JOINER, J., **Abrupt decline in tropospheric nitrogen dioxide over China after the outbreak of COVID-19.** *Sci. Adv.* 6 : eabc2992, 2020.
- [2] DUTTA, V., DUBEY, D., KUMAR, S., **Cleaning the River Ganga: Impact of lockdown on water quality and future implications on river rejuvenation strategies.** *Sci. Total Environ.* 743, 140756, 2020.
- [3] SILVA JUNIOR, C.H.L., PESSÔA, A.C.M., CARVALHO, N.S., REIS, J.B.C., ANDERSON, L.O., AND ARAGÃO, L.E.O.C. **The Brazilian Amazon deforestation rate in 2020 is the greatest of the decade.** *Nat. Ecol. Evol.* 5, 144–145, 2021.
- [4] SILVA ROTTA, L.H., ALCÂNTARA, E., PARK, E., NEGRI, R.G., LIN, Y.N., BERNARDO, N., MENDES, T.S.G., AND SOUZA FILHO, C.R. **The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil.** *Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf.* 90, 102119, 2020.
- [5] KIRCHHOFF, M. M. **Promoting sustainability through green chemistry.** *Resour. Conserv. Recycl.* 44, 237–243, 2005.
- [6] ANASTAS, P., EGHBALI, N. **Green Chemistry: Principles and Practice.** *Chem. Soc. Rev.* 39, 301–312, 2010.
- [7] WANG, K., HAN, C., SHAO, Z., QIU, J., WANG, S., LIU, S. **Perovskite Oxide Catalysts for Advanced Oxidation Reactions.** *Adv. Funct. Mater.* 31, 2102089, 2021.
- [8] KUMAR, A., KUMAR, A., KRISHNAN, V. **Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis.** *ACS Catal.* 10, 10253–10315, 2020.
- [9] ZLOTNIK, S., TOBALDI, D. M., SEABRA, P., LABRINCHA, J. A., VILARINHO, P. M. **Alkali Niobate and Tantalate Perovskites as Alternative Photocatalysts.** *Chem. Phys. Chem.* 17, 3570–3575, 2016.
- [10] SHI, H., AND ZOU, Z. **Photophysical and photocatalytic properties of ANbO₃ (A = Na, K) photocatalysts.** *J. Phys. Chem. Solid.* 73, 788–792, 2012.
- [11] KABIR, E., KUMAR, P., KUMAR, S., ADELODUN, A.A., KIM, K.H. **Solar energy: Potential and future prospects.** *Renew. Sust. Energ. Rev.* 82, 894–900, 2018.
- [12] ZHANG, G., LIU, G., WANG, L., AND IRVINE, J.T.S. **Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization.** *Chem. Soc. Rev.* 45, 5951–5984, 2016.

- [13] XIAO, Y., CHENG, N., KONDAMAREDDY, K.K., WANG, C., LIU, P., GUO, S., ZHAO, X.Z. **W-doped TiO₂ mesoporous electron transport layer for efficient hole transport material free perovskite solar cells employing carbon counter electrodes.** *J. Power Sources* 342, 489–494, 2017.
- [14] FILIPPATOS, P.P., KELAIDIS, N., VASILOPOULOU, M., DAVAZOGLOU, D., CHRONEOS, A. **Structural, electronic, and optical properties of group 6 doped anatase TiO₂: A theoretical approach.** *Appl. Sci.* 11, 1–13, 2021.
- [15] LIU, J., ZHANG, J., YUE, G., LU, X., HU, Z., ZHU, Y. **W-doped TiO₂ photoanode for high performance perovskite solar cell.** *Electrochim. Acta* 195, 143–149, 2016.
- [16] LI, G., YANG, N., WANG, W., ZHANG, W.F., **Synthesis, Photophysical and Photocatalytic Properties of N-Doped Sodium Niobate Sensitized by Carbon Nitride.** *J. Phys. Chem. C*, 113, 14829–14833, 2009.
- [17] LOW, J., YU, J., JARONIEC, M., WAGEH, S., AL-GHAMDI, A.A. **Heterojunction Photocatalysts.** *Adv. Mater.* 29, 1601694, 2017.
- [18] WANG, K., LI, Y., LI, J., ZHANG, G. **Boosting interfacial charge separation of Ba₅Nb₄O₁₅/g-C₃N₄ photocatalysts by 2D/2D nanojunction towards efficient visible-light driven H₂ generation.** *Appl. Catal. B: Environ.* 263, 117730, 2020.
- [19] WU, C. et al. **Making g-C₃N₄ ultra-thin nanosheets active for photocatalytic overall water splitting.** *Appl. Catal. B: Environ.* 282, 119557, 2021.
- [20] SHI, H., CHEN, G., AND ZOU, Z. **Platinum loaded NaNbO_{3-x}N_x with nanostep surface nanostructures toward enhanced visible-light photocatalytic activity.** *Appl. Catal. B: Environ.* 156–157, 378–384, 2014.
- [21] MODAK, B., MODAK, P., AND GHOSH, S.K. **Improving visible light photocatalytic activity of NaNbO₃: A DFT based investigation.** *RSC Adv.* 6, 90188–90196, 2016.
- [22] BANG, J.H., AND SUSLICK, K.S. **Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials.** *Adv. Mater.* 22, 1039–1059, 2010.
- [23] TARASOV, A., TRUSOV, G., MINNEKHANOV, A., GIL, D., KONSTANTINOVA, E., GOODILIN, E., AND DOBROVOLSKY, Y. **Facile preparation of nitrogen-doped nanostructured titania microspheres by a new method of Thermally Assisted Reactions in Aqueous Sprays.** *J. Mater. Chem. A* 2, 3102–3109, 2014.
- [24] ZHENG, N. *et al.* **Dynamic salt capsulated synthesis of carbon materials in air.** *Matter* 5, 1603–1615, 2022.
- [25] LENG, J., WANG, Z., WANG, J., WU, H. H., YAN, G., LI, X., GUO, H., LIU, Y., ZHANG, Q., GUO, Z. **Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion,** *Chem. Soc. Rev.* 48, 3015–3072, 2019.
- [26] ZHU, C., FU, Y., YU, Y. **Designed Nanoarchitectures by Electrostatic Spray Deposition for Energy Storage.** *Adv. Mater.* 31, 1803408, 2019.

[27] ZHOU, L., ZHUANG, Z., ZHAO, H., LIN, M., ZHAO, D., MAI, L. **Intricate Hollow Structures: Controlled Synthesis and Applications in Energy Storage and Conversion.** *Adv. Mater.* 29, 1602914, 2017.

[28] GUAN, B.Y., YU, X.Y., WU, H.B., LOU, X.W.D. **Complex Nanostructures from Materials based on Metal–Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage and Conversion.** *Adv. Mater.* 29, 1703614, 2017.

CAPÍTULO 8 | Conclusões Gerais

Este trabalho foi proposto a fim de desenvolver uma nova classe de fotocatalisadores baseados em niobatos alcalinos sensibilizados no espectro visível. Além disso, a obtenção dos materiais propostos, em morfologia controlada de partículas esféricas e ocas, foi investigada por meio do método de spray pirólise ultrassônico. Desse modo, foi analisado na primeira parte, a dopagem do niobato de sódio e potássio ($\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$) com tungstênio (W^{6+}). A concentração do átomo dopante foi investigada no intervalo de 1–3% mol no sítio-B da estrutura perovskita.

Os pós dopados com tungstênio foram obtidos na temperatura de 700°C e por meio das análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi confirmada a obtenção de partículas esféricas e ocas nanoestruturadas. Além disso, análise por TEM em alta resolução (HRTEM) mostrou a coexistência das simetrias ortorrômbica apolar (*Pbcm*) e monoclínica polar (*Pm*). De acordo com os resultados texturais por adsorção/dessorção de N_2 , as partículas são constituídas por uma rede de microporos, advindas dos espaços intersticiais na partícula esférica estruturada por um conjunto de subpartículas nanométricas. A análise das ligações químicas, por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), indicou a presença de grupos orgânicos adsorvidos nos materiais, provenientes da decomposição térmica. A análise óptica, por reflectância difusa (RD/UV-Vis), indicou que a inserção de tungstênio aumenta a absorção de fótons no material, além de certo grau de distorção, o qual pode estar relacionado com o valor quase inalterado de energia de banda proibida. A análise estrutural por difração de raios X (DRX) indicou que o $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, obtido por spray pirólise, exibe a coexistência de duas fases cristalinas, sendo a primeira associada à simetria ortorrômbica centrossimétrica (*Pbcm*) e a segunda relacionada à simetria monoclínica polar (*Pm*). Além disso, a quantificação das fases indicou que a simetria monoclínica é majoritária no material, o qual foi assumido também para os pós de $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ dopados com tungstênio. A influência da inserção de tungstênio na rede cristalina do $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ foi investigada em termos de decomposição de simetria. De acordo com os resultados obtidos, a dopagem de tungstênio leva o $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ a uma maior distorção estrutural, sendo o deslocamento atômico polar majoritário, mas ainda tendo um deslocamento anti-polar. Desse modo, foi concluído que a estabilidade estrutural nos materiais dopados com tungstênio é governada por dois modos de distorção.

Na segunda parte deste trabalho foi investigada a codopagem de tungstênio e nitrogênio na estrutura perovskita do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$. Assim, o intervalo da dopagem de tungstênio foi mantido e a dopagem de nitrogênio foi investigada em termos da concentração do aditivo e fonte de nitrogênio, a glicina. Os pós de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopados foram sintetizados pelo método de spray pirólise, a fim de obter um novo procedimento na obtenção de materiais dopados com nitrogênio, gerado *in situ* em uma única etapa de síntese. No entanto, a temperatura de síntese foi ajustada para 600°C para evitar a evaporação dos metais alcalinos. A análise por SEM mostrou que a morfologia esférica se mantém com a adição de glicina, mas com características de superfície mais rugosas e com subpartículas menores que as observada nos materiais dopados com tungstênio. Análises por TEM confirmaram as características morfológicas observadas por SEM, além de mostrar alteração na cristalinidade do material associada à diminuição das subnanopartículas. Além disso, uma análise cuidadosa acerca dos planos cristalográficos indicou a formação de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sobre as partículas, sendo este proveniente do processo de pirólise, quando na presença de glicina, permite além da dopagem de nitrogênio, a formação de uma segunda estrutura sobre o KNN. A análise textural indicou uma mudança na rede de poros, havendo maior concentração de mesoporos em relação aos microporos. A análise das ligações químicas por FTIR confirmou o surgimento de bandas relacionadas a grupamentos orgânicos, proveniente da decomposição da glicina. Os resultados obtidos indicaram que a glicina se decompõe gerando espécies C–N, NH_3 e NO durante o processo de pirólise. A dopagem de nitrogênio foi confirmada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), com a presença da banda em 398 eV relacionada à ligação metal-nitrogênio. A análise elementar indicou uma concentração máxima de 2% de nitrogênio para a amostra codopada com tungstênio a 3% mol. Este resultado indicou que a dopagem de nitrogênio é influenciada pela codopagem do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ com tungstênio. Além disso, a presença de carbono também foi confirmada por análise elementar, corroborando com os resultados obtidos por HRTEM sobre a sensibilização das partículas com $g\text{-C}_3\text{N}_4$. A análise óptica por DR/UV-Vis mostrou uma redução monotônica com a codopagem de tungstênio e nitrogênio, sendo obtido a menor energia de banda proibida (1,46 eV) para o material $K_{0,5}Na_{0,5}(\text{Nb}_{0,97}\text{W}_{0,03})\text{O}_{3-\delta}\text{N}_x$. Por fim, a análise estrutural por DRX confirmou a formação da fase cristalina do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, mas com menor intensidade e relativo alargamento das reflexões associadas à diminuição do tamanho de cristalito, em conformidade com os resultados apresentados por TEM e difração de elétrons (SAED). O refinamento estrutural, pelo método de Rietveld, mostrou que as distâncias de ligação tendem a diminuir com a codopagem e a

rotação dos octaedros tendem a ser próximas de 180° . Além disso, a análise da estrutura em termos de ligação de valência, mostrou que as ligações nos octaedros assumem tensões de compressão e de tração, a fim de estabilizar a estrutura do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ codopado.

Na terceira parte foi investigada a atividade fotocatalítica dos materiais, tanto em dopagem de tungstênio, quanto em codopagem de tungstênio e nitrogênio sensibilizada por $g-C_3N_4$, sobre a degradação do azo corante Basic Blue 41 (BB41). Os niobatos dopados com tungstênio apresentaram uma relação cinética crescente com o aumento da dopagem de tungstênio. Os catalisadores apresentaram uma cinética de primeira ordem, em conformidade com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, obtendo-se maior constante cinética aparente (k_{app}) para o $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ com $k_{app} = 7,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Além disso, a velocidade de reação global foi estipulada para os catalisadores com base nos parâmetros cinéticos de degradação e adsorção do corante BB41 em meio aquoso. De acordo com a velocidade de reação global, o $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ apresentou a maior velocidade ($54,94 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$) dentre os materiais dopados com tungstênio, sendo 3,14 vezes superior em relação ao $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$. Em relação às amostras codopadas com tungstênio e nitrogênio, a cinética de reação mostrou ser dependente da concentração de tungstênio e do material precursor de nitrogênio, a glicina. De acordo com os resultados, os materiais $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina, $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina, $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina apresentaram as maiores constantes cinética aparente: $10,33 \times 10^{-3}$, $9,32 \times 10^{-3}$, $16,79 \times 10^{-3}$ e $13,41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Além disso, os materiais apresentaram, de modo geral, superior adsorção do corante BB41 em meio aquoso, refletindo, assim, sobre a velocidade global de reação: $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -5% glicina ($136,36 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ -10% glicina ($74,00 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$), $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,98}W_{0,02})O_3$ -10% glicina ($130,29 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$) e $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,97}W_{0,03})O_3$ -10% glicina ($120,29 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$). O aumento da atividade fotocatalítica dos materiais, em geral, foi atribuído segundo aspectos estruturais, relacionados às distorções e polarização dos octaedros $[NbO_6]$, bem como morfológicos, introduzidos pela modificação dos materiais com a dopagem de tungstênio e codopagem de tungstênio e nitrogênio sensibilizado por $g-C_3N_4$.

Por fim, a quarta parte mostrou o estudo fotodinâmico dos niobatos de sódio e potássio modificados em termos de dopagem e codopagem sobre a reação de evolução de oxigênio por meio da oxidação da molécula de água. De acordo com os resultados por espectroscopia de impedância, os niobatos dopados com tungstênio apresentam melhora nas resistências iônica e

de transferência de carga, enquanto as amostras codopadas são marcadas pelo aumento das resistências de recombinação das cargas fotogeradas. Por outro lado, a atividade fotoeletrocatalítica, em termos de voltametria linear, mostrou uma diminuição do potencial de início quando os catalisadores são irradiados por luz branca. Conseqüentemente, os materiais dopados somente com tungstênio apresentaram a melhor relação fotodinâmica em relação aos materiais codopados com tungstênio e nitrogênio. Dessa forma, a maior atividade fotoeletrocatalítica, com base na frequência de rotatividade (TOF) foi alcançado pelo material $K_{0,5}Na_{0,5}(Nb_{0,99}W_{0,01})O_3$ com $TOF = 84,6 \text{ s}^{-1}$. A alta atividade fotoeletrocatalítica na evolução de oxigênio foi discutida em termos estruturais sobre reatividade de oxigênio apicais promovido pela dopagem de tungstênio.

Assim, os resultados apresentados mostram a obtenção de uma nova classe de materiais baseados em niobato de sódio e potássio ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$) dopados com tungstênio e em sistema de codopagem, apresentando promissora aplicação em tecnologias de conversão solar, como a fotocatalise para remediação ambiental e na geração de energia por meio da oxidação da água. Além disso, os resultados mostraram pela primeira vez a dopagem de nitrogênio pelo uso de glicina como aditivo, sem o uso de gases inertes ou de amônia/nitrogênio. Desse modo, este trabalho contribui para o desenvolvimento de novos materiais baseados em niobatos alcalinos modificados por spray pirólise em morfologia controlada de partículas esféricas.