

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGE3M)

**SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS DO  
KNbO<sub>3</sub> E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE  
PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS**

Tiago Bender Wermuth

Engenheiro Ambiental

Tese de Doutorado

Porto Alegre, RS

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais

(PPGE3M)

**SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS DO  
KNbO<sub>3</sub> E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE  
PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia. Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, RS

2019

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia.

Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Mário Norberto Baibich

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Elson Longo (UFSCar)

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado (UNISC)

Prof. Dr. Tiago Franco de Oliveira (UFCSPA)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela orientação, disposição, confiança depositada nesses anos de trabalho e acima de tudo pela amizade. Gratidão por permitir que eu pudesse fazer parte do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Ao Prof. Dr. Mário Norberto Baibich, por toda a ajuda, paciência, e ensinamentos durante esse período da pós-graduação. Ensinamentos esses que me fizeram crescer e amadurecer quanto pessoa e pesquisador.

A Prof<sup>a</sup> Dra. Adriane Lawisch Rodriguez, por ter me permitido iniciar nesse mundo da pesquisa. O longo período de bolsista de iniciação científica na Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC) foi fundamental para o meu crescimento pessoal e profissional.

As minhas queridas amigas Tánias (Dra. Tania Maria Basegio e Prof<sup>a</sup> Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro), agradeço pelos conselhos, carinho e ensinamentos transmitidos ao longo da minha caminhada nesse período da pós-graduação.

À minha família e, principalmente, aos meus pais André e Silvia, meus eternos incentivadores. Gratidão eterna pelo amor, carinho e por acreditar que esse momento pudesse chegar.

À Sabrina Arcaro, minha amada, que sabe muito bem da sua importância nesse período de pós-graduação. És parte desse trabalho. Sabemos muito bem que juntos somos mais fortes. Gratidão por todo amor, carinho, confiança e por estar sempre ao meu lado. Como sempre te falei: *liebe dich*.

À minha família de coração (Valmor, Tânia e Luana e Emanuel) pelo apoio, incentivo e momentos de descontração.

Ao Cassiano Américo, pela disponibilidade, pela confiança mútua e por ajudar em grande parte do desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus colegas e amigos do LACER, pelo incentivo e pelos ótimos momentos de convivência ao longo desse período. Construimos um ciclo de amizade, repleto de muita alegria, carinho, cuidado e acima de tudo de muito respeito. A cada um de vocês, meu muito obrigado.

Ao laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC) em especial ao bolsista de Iniciação Científica Andrius Vinicius Priebnow, pela grande ajuda prestada durante a realização dos testes de fotocatalise.

Ao Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em especial ao Professor Dr. Carlos Renato Rambo e ao mestrando Bruno Neckel Wesling pela oportunidade de realizar as medidas elétricas.

À Central Analítica da Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre (UFCSPA) em especial ao Professor Dr. Tiago Franco de Oliveira, pelo apoio prestado durante os ensaios de cromatografia.

À FAPERGS/CNPq PRONEX e a CAPES pelo apoio financeiro recebido.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	18
2. OBJETIVOS .....	22
2.1 OBJETIVO GERAL .....	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	23
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	24
4.1 MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA.....	24
4.2 NIOBATO DE POTÁSSIO (KNBO <sub>3</sub> ).....	27
4.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DO KNbO <sub>3</sub> .....	29
3.2.2 Método hidrotermal assistido por microondas .....	34
4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	38
4.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS .....	41
4.4.1 Materiais dielétricos .....	41
4.4.1.1 Ferroeletricidade .....	42
4.5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	45
5. METODOLOGIA.....	51
5.1 MATERIAIS.....	52
5.2 MÉTODOS .....	53
5.2.1 Obtenção do KNbO <sub>3</sub> .....	53
5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	53
5.3.1 Análise estrutural .....	53
5.3.2 Análise térmica .....	54
5.3.3 Análise morfológica.....	54
5.3.4 Determinação do tamanho de partícula .....	54
5.3.5 Área superficial (BET).....	55
5.3.6 Medidas de potencial zeta .....	55
5.3.7 Análise de propriedades ópticas .....	55
5.3.7.1 Determinação do band gap .....	55
5.3.7.2 Fotoluminescência .....	55
5.3.8 Análise de propriedades elétricas .....	56
5.3.9 Ensaios de Fotocatálise.....	57
5.3.9.1 Testes fotocatalíticos com Alaranjado de metila .....	57
5.3.9.2 Testes fotocatalíticos com Rodamina B.....	58

5.3.10 Avaliação dos Produtos de degradação.....	60
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
6.1 Obtenção do KNbO <sub>3</sub> .....	61
6.1.1 Caracterização estrutural.....	61
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO KNbO <sub>3</sub> OBTIDO.....	64
6.2.1 Análises térmicas.....	64
6.2.2 Caracterização morfológica.....	65
6.2.3 Tamanho de partícula.....	67
6.2.4 Área superficial (BET).....	68
6.2.5 Tamanho de cristalito.....	70
6.2.6 Potencial zeta.....	73
6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS.....	75
6.3.1 <i>Band gap</i> (largura da banda proibida).....	75
6.3.2 Fotoluminescência.....	77
6.3.3 Constante Dielétrica.....	78
6.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	83
6.4.1 Fotocatálise na degradação do alaranjado metila.....	83
6.4.2 Fotocatálise na degradação da Rodamina B.....	86
7. CONCLUSÕES.....	93
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
ANEXOS.....	114

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Histórico das publicações na base de dados do <i>Science direct</i> ( <a href="https://www.sciencedirect.com/journal">https://www.sciencedirect.com/journal</a> ), extraído em junho de 2019), referente aos últimos 10 anos, abordando o niobato de potássio, niobato de potássio como um fotocatalisador e a técnica de síntese hidrotermal assistida por microondas para a síntese do niobato de potássio.....	20
Figura 4.1. Estrutura perovskita $ABO_3$ [16].....	25
<u>Figura 4.2. Arranjos estruturais das perovskitas (a) <math>BaTiO_3</math>[32] (b) <math>SrTiO_3</math>[33] (c) <math>PbTiO_3</math>[34] e (d) <math>LiNbO_3</math>[35]. Disponível em <a href="https://bdec.dotlib.com.br/">https://bdec.dotlib.com.br/</a>. Acesso em: 18 de agosto de 2019.....</u>	<u>26</u>
Figura 4.3. Transições de fase da estrutura cristalina do $KNbO_3$ com o aumento da temperatura. Adaptado de Hewat (1973) <i>apud</i> Zhang <i>et al.</i> , (2013)[41] <i>apud</i> [42]....	28
Figura 4.4. Imagens de MEV de $KNbO_3$ com morfologia de: (a) nanofios, (b) nanoagulhas, (c) nanofilmes, (d) nanocubos. Adaptado de: (a) nanofios (LAN <i>et al.</i> , 2011)[57]; (b) nanoagulhas (WANG <i>et al.</i> , 2012)[58]; (c) nanofilmes (GOW <i>et al.</i> , 2006)[59]; (d) nanocubos (JIANG <i>et al.</i> , 2013)[37].....	29
Figura 4.5. Morfologia dos pós de $KNbO_3$ sintetizados pelo método de reação de estado sólido e tratados termicamente (a) 500°C e (b) 700°C. Adaptado de Chaiyo <i>et al.</i> (2011)[6].....	30
Figura 4.6. Imagens de (a) MEV e (b) MET das partículas de $KNbO_3$ tratadas termicamente a 850 °C. Adaptado de CAO <i>et al.</i> (2012)[7].....	31
Figura 4.7. Imagens de MEV (a) hidrolisado em etanol a 200 °C (b) hidrolisados em uma mistura de benzeno e etanol a 200 °C, dos pós de $KNbO_3$ tratadas termicamente a 700 °C. Adaptado de AMINI <i>et al.</i> , (2009)[45].....	32
Figura 4.8. Imagens por MEV de diferentes morfologias de $KNbO_3$ (a) concentração de 10M de KOH (b) concentração de 30M de KOH sintetizados por meio do método hidrotermal a 200 °C durante um período de 12 horas. Adaptado de Wang <i>et al.</i> (2013)[46].....	33



Figura 4.9. Morfologia dos pós obtidos em diferentes tempos de síntese hidrotermal assistido por microondas (a) 1h (b) 12 h e a (c) imagem de MET dos <i>nanofingers</i> de KNbO <sub>3</sub> após 1h de reação. Adaptado de Paula <i>et al.</i> (2008)[10].....	36
Figura 4.10. Morfologia dos pós de K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> NbO <sub>3</sub> sintetizados a 220 °C em diferentes concentrações alcalinas: (a) 6M (b) 8M (c) 10M. Adaptado de López-Juárez <i>et al.</i> (2014)[67].....	37
Figura 4.11. Curva de histerese típica de materiais ferroelétricos. Adaptado de Jaffe <i>et al.</i> (2012)[111][112].....	42
Figura 4.12. Representação dos domínios ferroelétricos, onde (a) se vê uma orientação espontânea mesmo na ausência de campo elétrico externo; em (b) a aplicação de um campo elétrico externo resulta em domínios que tendem a se alinhar ao campo elétrico; em (c) mesmo havendo a remoção do campo elétrico, os dipolos permanecem orientados [114][115].....	43
Figura 4.13. Mecanismos de exibição interna e externa das cargas adsorvidas e os portadores de carga/defeitos em materiais ferroelétricos[117].....	44
Figura 4.14. Domínios C <sup>+</sup> e C <sup>-</sup> em um cristal ferroelétrico[118].....	45
Figura 4.15. Ilustração esquemática do fenômeno de fotocatalise (TiO <sub>2</sub> como semicondutor fotocatalítico) e a degradação de um composto orgânico[125].....	46
Figura 4.16. Representação esquemática da separação de cargas no KNbO <sub>3</sub> sob a incidência de uma radiação (UV – Vis). Fonte: Adaptado de Zhang <i>et al.</i> (2015)[154].....	49
Figura 4.17. (a) MEV dos microcubos de KNbO <sub>3</sub> e (b) MET das nanopartículas de ouro suportadas em microcubos de KNbO <sub>3</sub> . Adaptado de Yan <i>et al.</i> (2014)[155].....	50
Figura 5.1. Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido neste trabalho.....	51
Figura 5.2. Caracterização do precursor de pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) utilizado para a síntese do KNbO <sub>3</sub> : (a) DRX; (b) Raman; e (c) morfológica (imagem por MEV).....	52
Figura 5.3. Representação esquemática (fora de escala) do sistema de medidas elétricas confeccionado para a determinação da capacitância (pF) das pastilhas de	

KNbO <sub>3</sub> sintetizadas em diferentes razões molares [Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :KOH]. Fonte: Autor, 2019.....	56
Figura 5.4. Representação do sistema fotocatalítico empregado para os ensaios de fotodegradação do corante alaranjado de metila (A) Conjunto de lâmpadas (B) Reator de vidro de quartzo (C) Agitador magnético. Adaptado de Manique, 2015.....	58
Figura 5.5. (a) Desenho esquemático do sistema fotocatalítico empregado para os ensaios de fotodegradação composto por: (I) Reator de Quartzo (II) Conjunto de lâmpadas UV (III) Borbulhamento da solução preparada (IV) Fonte de ar comprimido (V) Sistema de refrigeração – ar comprimido (b) Fotografia do foto-reator desenvolvido para os testes de fotocatalise (c) Imagem do sistema de iluminação do foto-reator. Fonte: Autor (2019).....	59
Figura 6.1. Evolução das fases cristalinas de KNbO <sub>3</sub> sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a 200 °C durante 120 minutos para as diferentes razões molares [Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :KOH] investigadas.....	62
Figura 6.2. Evolução da cristalinidade do KNbO <sub>3</sub> sub-estequiométrico nas razões molares [Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :KOH]: (a) [1:8], (b) [1:12] e (c) [1:16] em diferentes tempos de síntese: 30, 60, 120 e 240 min.....	63
Figura 6.3. Espectros Raman do KNbO <sub>3</sub> sintetizados via método hidrotermal assistido por microondas a 200 °C nas razões molares [Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :KOH]: (a) [1:8]; (b) [1:12]; (c) [1:16] para os diferentes tempos de síntese: 30 min, 60 min, 120 min, 240 min.....	64
Figura 6.4. (a) Curvas de análise termogravimétricas (ATG) e (b) Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do KNbO <sub>3</sub> obtido com as razões molares [Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :KOH] de [1:8], [1:12] e [1:16], em 30 minutos de síntese hidrotermal assistido por microondas.....	65
Figura 6.5. Imagens por MEV da morfologia dos pós de KNbO <sub>3</sub> sintetizados via método hidrotermal assistido por microondas a 200 °C em diferentes tempos e [Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :KOH] de: [1:8] (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min, (d) 240 min; [1:12] (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 120 min, (h) 240 min; [1:16] (i) 30 min, (j) 60 min, (l) 120 min e (m) 240 min.....	67
Figura 6.6. Distribuição do tamanho de partícula de KNbO <sub>3</sub> obtido com diferentes razões molares [Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :KOH] de [1:8], [1:12] e [1:16], sintetizados a 200°C durante um	

período de 30 minutos. Os picos estão identificados, para cada amostra, pelo valor correspondente do tamanho das partículas.....	68
Figura 6.7. Área superficial do $\text{KNbO}_3$ obtido a razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ de [1:8], [1:12] e [1:16], sintetizadas a $200^\circ\text{C}$ , durante 30 min, 60 min, 120 min e 240 min....	69
Figura 6.8. Tamanho dos cristalitos de $\text{KNbO}_3$ (calculados pelo método de <i>Scherrer</i> a partir da análise de espalhamento de raios X) para as amostras estudadas neste trabalho, com tempos de síntese de 30, 60, 120 e 240 min nas razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ de [1:8], [1:12], [1:16].....	71
Figura 6.9. Imagens por MET do $\text{KNbO}_3$ , sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a $200^\circ\text{C}$ , a diferentes tempos e razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ de : [1:8] (a) 30 min (e) 240 min; [1:12] (b) 30 min (f) 240 min; [1:16] (c) e (d) 30 min (g) 240 min.....	72
Figura 6.10. (a) Análise por MET dos nanocubos de $\text{KNbO}_3$ , obtidos com razão molar $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ [1:16] em 30 minutos de síntese hidrotermal assistido por microondas; (b) determinação da distância interplanar dos nanocubos de $\text{KNbO}_3$ ; (c) análise de EDS das nanopartículas de $\text{KNbO}_3$ .....	73
Figura 6.11. Potencial Zeta do $\text{KNbO}_3$ , obtido com diferentes razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ de [1:8], [1:12] e [1:16], sintetizado a $200^\circ\text{C}$ durante um período de 30 minutos.....	75
Figura 6.12. Espectros de refletância difusa para determinação da energia de <i>band-gap</i> do $\text{KNbO}_3$ , obtido com diferentes razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ de (a) [1:8], (b) [1:12] e (c) [1:16], sintetizado a $200^\circ\text{C}$ durante um período de 30 e 240 minutos.....	76
Figura 6.13. Espectros de fotoluminescência das amostras de $\text{KNbO}_3$ sintetizadas a $200^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.....	78
Figura 6.14. Valores de constante dielétrica (k) em função do tempo de síntese para as diferentes razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ de [1:8], [1:12], [1:16] de $\text{KNbO}_3$ sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a $200^\circ\text{C}$ . As linhas são meramente guias visuais e não representam dados experimentais.....	79
Figura 6.15. Medidas de perda ( $G\Omega$ ) em função das razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ de [1:8], [1:12], [1:16] de $\text{KNbO}_3$ sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a $200^\circ\text{C}$ para os diferentes tempos de síntese. As linhas são meramente guias visuais e não representam dados experimentais.....	80

Figura 6.16. Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) (I-V), tangente de perda ( $\tan\delta$ ) (II-VI), derivada de primeira ordem da tangente de perda ( $\tan\delta'$ ) (III-VII), segunda derivada da tangente de perda ( $\tan\delta''$ ) (IV-VIII) para tempos de síntese de 30 e 240 min.....	83
Figura 6.17. Atividade fotocatalítica do $\text{KNbO}_3$ ( $m_{\text{catalisador}}$ : 0,05, 0,1, 0,5 e 1g) nas diferentes razões molares [1:8], [1:12] e [1:16] com uma concentração de corante de 20 ppm.....	84
Figura 6.18. Atividade fotocatalítica do $\text{KNbO}_3$ ( $m_{\text{catalisador}}$ : 1g) nas diferentes razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ : (a) [1:8] e (b) [1:12] com uma concentração de corante de 2 e 20 ppm.....	85
Figura 6.19. Atividade fotocatalítica do $\text{KNbO}_3$ ( $m_{\text{catalisador}}$ : 1g) obtido com a razão molar $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ [1:16], para uma concentração de corante de 2, 10 e 20 ppm.....	86
Figura 6.20. Atividade fotocatalítica do $\text{KNbO}_3$ ( $m_{\text{catalisador}}$ : 0,5 g) nas diferentes razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ : [1:8], [1:12] e [1:16] com uma concentração de corante de 10 ppm.....	87
Figura 6.21. Cromatogramas da degradação dependente do tempo (0, 90 e 180 min) dos testes de fotodegradação da Rodamina B.....	90
Figura 6.22. Cromatogramas dos produtos de degradação da Rodamina B obtidos por infusão direta no sistema ESI-MS/MS (energia de colisão definida em 0 eV).....	91
Figura 6.23. Intermediários de degradação propostos para a degradação da Rodamina B catalisada pelos pós de $\text{KNbO}_3$ preparados.....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Tipos de perovskitas e algumas aplicações do material.....	25
Tabela 4.2. Óxidos perovskitas com potencial aplicação em fotocatalise. Adaptado de Grabowska (2016)[2]. .....	48
Tabela 6.1. Área superficial do $\text{KNbO}_3$ obtido por diferentes métodos de síntese.....	70
Tabela 6.2. Valores de <i>band gap</i> (eV) do $\text{KNbO}_3$ sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a 200 °C para os diferentes tempos de síntese 30 min, 60 min, 120 min, 240 min nas razões molares $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ de [1:8], [1:12], [1:16].....	76
Tabela 6.3. Valores reportados na literatura da eficiência fotocatalítica do $\text{KNbO}_3$ obtido por um diferente método de síntese.....	89

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- $B_c$**  – Banda de Condução
- $B_v$**  – Banda de Valência
- $C$**  - Domínio negativo
- $C^+$**  - Domínio positivo
- CBMM** – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
- DRX** – Difração de Raios –X
- DSC** – Calorimetria Diferencial de Varredura
- $E$**  – Campo Elétrico
- $E_c$**  – Campo Elétrico Coercitivo
- $EF$**  – Corrente Elétrica Externa
- GHz** – Giga – Hertz
- HRTEM** – Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução
- JCPDS** - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- $n$**  – Vetor unitário normal para a superfície
- $P$**  – Polarização
- PCZ** – Ponto de Carga Zero
- POAs** – Processos Oxidativos Avançados
- $P_R$**  – Polarização Remanescente
- $P_s$**  – Polarização Espontânea
- PZ** – Potencial Zeta
- SBET** - Área superficial específica
- $\tan \delta$**  – Tangente de perda
- $\tan \delta'$**  - derivada de primeira ordem da tangente de perda
- $\tan \delta''$**  - derivada de segunda ordem da tangente de perda
- $T_c$**  – Temperatura de *Curie*
- TG** – Termogravimetria
- UV – Vis** - Radiação Ultravioleta e Visível
- V** – Tensão

$\epsilon'$  - Constante dieléctrica

$\sigma$  – Carga de Superfície

## RESUMO

Este trabalho investigou os efeitos dos parâmetros de síntese hidrotermal assistido por microondas sobre a microestrutura do  $\text{KNbO}_3$  e suas propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas. As matérias-primas utilizadas foram pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), hidróxido de potássio (KOH), água Milli-Q e álcool etílico. Foram estudadas razões molares estequiométricas ( $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH} = 1:2$ ) e não estequiométricas ( $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH} = 1:4; 1:8; 1:12$  e  $1:16$ ) em diferentes tempos de microondas (30, 60, 120 e 240 min) na temperatura de 200 °C. Após a reação, o sistema foi resfriado inercialmente até a temperatura ambiente, e o produto resultante foi lavado com água Milli-Q e etanol até estabilização do pH, centrifugado e seco a 60 °C durante 12 horas. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), método Brunauer-Emmett-Teller (BET), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), granulometria a laser, potencial zeta e fotoluminescência. Curvas de absorção de luz do  $\text{KNbO}_3$  foram obtidas por meio da técnica de espectrofotometria de refletância difusa (UV – Vis). A energia da banda proibida (*band-gap*) foi determinada utilizando a função de *Kubelka – Munk*. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado pela equação de *Scherrer*. Foi avaliado ainda o comportamento elétrico do  $\text{KNbO}_3$  sintetizado em diferentes razões molares através da determinação da constante dielétrica e tangente de perda em função da frequência. A fotoatividade foi medida usando o método de degradação dos corantes alaranjado de metila e Rodamina B em luz negra (UV). Os produtos de degradação do corante Rodamina B foram avaliados pelo método de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (HRMS). Os resultados mostram que em tempos reduzidos de síntese foram obtidas as morfologias de “*nanotorres*” e “*nanocubos*”. A formação da fase cristalina pura de  $\text{KNbO}_3$  com simetria ortorrômbica ocorreu a partir da supersaturação de íons KOH no sistema, ou seja, nas razões molares [1:8], [1:12] e [1:16]. Essas composições apresentam um tamanho médio de cristalito na faixa de 30 a 48 nm, confirmado a partir das imagens de MET. A energia do *band-gap* para os diferentes tempos de síntese varia na faixa de 3,1 a 3,3 eV. Espectros de emissão das diferentes amostras indicam que a razão molar [1:16] apresenta uma conversão mais eficiente



de fótons UV em portadores de carga efetivos. O potencial fotocatalítico foi avaliado por meio da degradação dos corantes alaranjado metila e Rodamina B, sendo que a razão molar [1:16] apresentou melhor atividade fotocatalítica quando às razões molares [1:8] e [1:12]. Os resultados de cromatografia mostram que o  $\text{KNbO}_3$  sintetizado na razão molar [1:16] é efetivo na degradação da molécula-modelo Rodamina B. Os resultados deste trabalho mostram que as nanoestruturas de  $\text{KNbO}_3$  obtidas são candidatas promissoras para aplicações envolvendo fotodegradação de poluentes orgânicos, entre outros, mostrando que a decomposição do corante-modelo é direcionada para ácidos orgânicos simples e posteriormente, à mineralização total dos compostos orgânicos.

**Palavras-chaves:** niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ); síntese hidrotermal assistida por microondas; morfologia; *band-gap*; fotocatalise heterogênea; produtos de degradação.

## ABSTRACT

This work investigated the effects of microwave-assisted hydrothermal synthesis parameters on  $\text{KNbO}_3$  microstructure and its optical, electrical, and photocatalytic properties. The raw materials used were niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), potassium hydroxide (KOH), Milli-Q water, and ethyl alcohol. Stoichiometric ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : KOH - 1: 2) and non-stoichiometric ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : KOH - 1:4; 1:8; 1:12 and 1:16) molar ratios were studied at different microwave times (30, 60, 120 and 240 min) at a temperature of 200 °C. After the reaction, the system was inertially cooled to room temperature, and the resulting product was washed with Milli-Q water and ethanol until pH stabilization, centrifuged and dried at 60 °C for 12 hours. The powders obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Brunauer-Emmett-Teller method (BET), thermogravimetric analysis (TGA) and calorimetry differential scanning (DSC), laser granulometry, zeta potential, and photoluminescence.  $\text{KNbO}_3$  light absorption curves were obtained by diffuse reflectance spectrophotometry (UV - Vis). The band-gap energy was determined using the Kubelka - Munk function. The average size of the crystallites was calculated by the Scherrer equation. It was also evaluated the electrical behavior of  $\text{KNbO}_3$  synthesized in different molar ratios by determining the dielectric constant and loss tangent as a function of frequency. Photoactivity was measured using the degradation method of methyl orange and rhodamine B dyes in black light (UV). The degradation products of rhodamine B dye were evaluated by the liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry (HRMS) method. The results show that morphology in the form of "nanotowers" and "nanocubes" were obtained in short synthesis times. The formation of pure crystalline phase of  $\text{KNbO}_3$  with orthorhombic symmetry occurred from supersaturation of KOH ions in the system, that is, in the molar ratios [1:8], [1:12] and [1:16]. These molar ratios an average crystallite size in the range of 30 to 48 nm, confirmed from the TEM images. The band-gap energy (eV) for the different synthesis times ranges from 3.1 to 3.3 eV. Emission spectra of the different samples indicate that the molar ratio [1:16] shows a more efficient conversion of UV photos into effective charge carriers. The photocatalytic potential was evaluated by the degradation of the orange methyl and rhodamine B dyes. The molar ratio [1:16] is the one with the best photocatalytic activity when

compared to the molar ratio [1:8] and [1:12]. The chromatography results showed that  $\text{KNbO}_3$  synthesized at the molar ratio [1:16] is effective in the degradation of the rhodamine B model molecule. The results of this work demonstrate that the obtained  $\text{KNbO}_3$  nanostructures are promising candidates for applications involving photodegradation of organic pollutants, showing that the decomposition of the model dye is directed to simple organic acids and, consequently, the total mineralization of the organic compounds.

**Keywords:** potassium niobate ( $\text{KNbO}_3$ ); microwave assisted hydrothermal synthesis; morphology; band-gap; heterogeneous photocatalysis; degradation products.

# 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as questões ambientais tornaram-se cada vez mais importantes, boa parte pela contaminação de recursos hídricos por produtos químicos, tais como desinfetantes, detergentes, pesticidas, tintas e corantes. Muitos destes contaminantes não são removidos ou são apenas parcialmente removidos pelos processos convencionais de tratamento de efluentes. Para uma total remoção destes contaminantes, estão sendo estudadas e adotadas técnicas avançadas como, por exemplo, os processos oxidativos avançados (POAs). Nestes processos, ocorre a mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos pela sua transformação em dióxido de carbono, água e íons associados com a mineralização e oxidação. Dentre os sistemas típicos, destaca-se a fotocatalise heterogênea, onde se utilizam materiais semicondutores (ex.  $\text{TiO}_2$ ) que atuam como fotocatalisadores responsáveis por aumentar a velocidade das reações.

Entre as várias classes de materiais estudados, os fotocatalisadores à base de perovskitas começaram a atrair atenção em função das suas propriedades fotofísicas únicas, que oferecem grandes vantagens para aplicações nesta área. As perovskitas são uma classe de compostos que apresentam fórmula química  $\text{ABO}_3$ . Geralmente, nesta estrutura de cristal, o sitio A é ocupado pelo cátion maior, enquanto o sitio B é ocupado pelo cátion menor[1]. A família das perovskitas é composta principalmente pelos titanatos, niobatos e zirconatos[2].

As perovskitas à base de nióbio ( $\text{ANbO}_3$ , A = Na, K, Ag, Cu) têm atraído grande interesse da comunidade científica em função de apresentar excelentes propriedades ópticas não-lineares, ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade e propriedades fotocatalíticas[3].

O niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ), por exemplo, apresenta um valor de *band-gap* que varia de 3,08 a 3,14 eV. Sob irradiação UV, este material apresenta propriedades fotocatalíticas promissoras. Além disso, a modificação da estrutura do *band-gap* pode melhorar a atividade fotocatalítica sob luz visível[2]. É uma perovskita que apresenta baixa toxicidade e alta estabilidade sob irradiação de luz. O niobato de potássio apresenta ainda fases cristalinas dependentes da temperatura de síntese. Com o aumento da temperatura, surge a seguinte sequência de transição de fases:

romboédrica (-70°C), ortorrômbica (-10°C), tetragonal (230°C) e cúbica (500°C), sendo que as três primeiras são fases ferroelétricas e a última é paraelétrica[4]. É importante observar que as duas últimas transições ocorrem acima da temperatura ambiente e, com isso, o cristal perde seu caráter ferroelétrico na transição da fase tetragonal para a cúbica (500°C), passando a uma fase paraelétrica[5].

Inúmeros métodos de síntese têm sido utilizados para a preparação e obtenção de KNbO<sub>3</sub>, dentre os quais se pode destacar o método de estado sólido[6], método sol-gel[7], método dos precursores poliméricos[8], hidro/solvotermal convencional[9] e hidrotermal assistido por microondas[10].

A síntese hidrotermal tem sido utilizada para sintetizar óxidos nanométricos a partir de óxidos binários (por exemplo, ZnO, CuO, MgO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>) e óxidos ternários (BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>) ou ainda compostos com estequiometria mais complexa, como por exemplo (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>0.325</sub>Pr<sub>0.300</sub>Ca<sub>0.375</sub>MnO<sub>3</sub>)[11]. Dentre as principais vantagens deste método, está a possibilidade de proceder a síntese a temperaturas mais baixas, se comparada às reações de estado sólido e de fase vapor, por exemplo. O processo hidrotérmico possibilita também a formação de produtos cristalinos sem a necessidade de tratamento térmico (calcinação) posterior [12].

Embora a técnica hidrotermal seja um método consolidado para a síntese de muitos materiais, a cinética de reação é lenta. Isso motiva a aplicação do método hidrotermal em conjunto com o aquecimento por microondas. O método hidrotermal assistido por microondas leva a um aquecimento mais rápido à temperatura de tratamento, que conseqüentemente faz com que se tenha um aumento da cinética de reação[13]. As principais vantagens do uso das microondas comparado ao aquecimento convencional durante o tratamento hidrotermal são, i) alta taxa de aquecimento, ii) redução significativa do tempo de síntese e iii) baixa temperatura de síntese[14][15].

Dentro desse contexto, a Figura 1.1 mostra um levantamento das publicações junto à base de dados *Science Direct*, abordando os temas *potassium niobate*, *photocatalyst potassium niobate* e *potassium niobate x hydrothermal assisted microwave synthesis*. Observa-se que há um crescimento no número de publicações relacionadas ao niobato de potássio e à aplicação deste em processos envolvendo a fotocatalise nos últimos 10 anos. Isso se deve ao fato de o material apresentar

propriedades únicas no que diz respeito à sua morfologia, propriedades ópticas e elétricas. Por outro lado, observa-se uma relativa estabilidade no número de publicações envolvendo o  $\text{KNbO}_3$ , que podem estar relacionadas ao alto custo de produção deste material. Quando realizada uma busca dos termos relacionados à síntese hidrotérmal assistida por microondas de  $\text{KNbO}_3$ , são constatados apenas 3 artigos publicados nos últimos 10 anos.

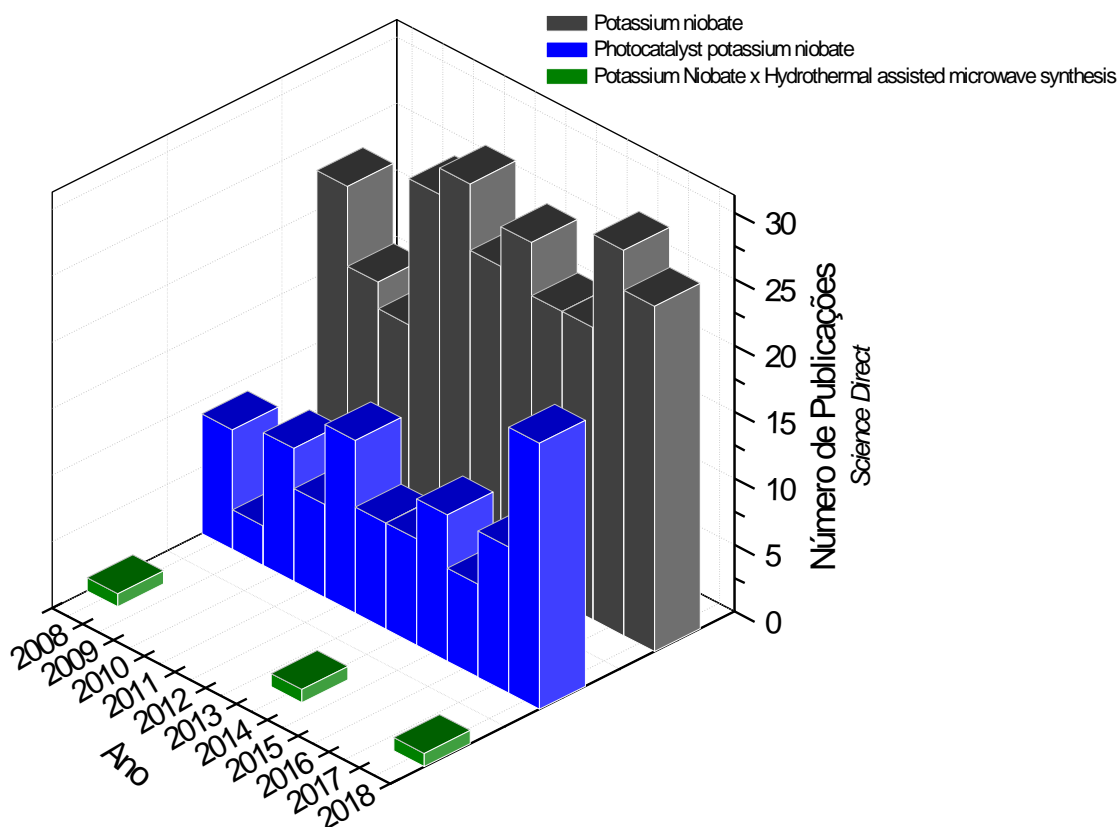


Figura 1.1: Histórico das publicações na base de dados do *Science direct* (<https://www.sciencedirect.com/journal>), extraído em junho de 2019), referente aos últimos 10 anos, abordando o niobato de potássio, niobato de potássio como um fotocatalisador e a técnica de síntese hidrotérmal assistida por microondas para a síntese do niobato de potássio.

Como pode ser visto, estudos envolvendo a síntese hidrotérmal assistida por microondas de  $\text{KNbO}_3$  são raros na literatura[10] e, portanto, estudos adicionais sobre o tema seriam de interesse investigativo. Assim, este trabalho busca entender e avaliar o método de obtenção de  $\text{KNbO}_3$  por uma técnica moderna de síntese: a síntese hidrotérmal assistida por microondas, de modo que seja possível correlacionar

os parâmetros de síntese (relação molar dos precursores (KOH e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), tempo e temperatura) com a estrutura e microestrutura dos produtos obtidos. Uma vez conhecidas essas características, o objetivo do trabalho foi investigar propriedades ópticas e elétricas com foco no potencial fotocatalítico e nas possíveis aplicações tecnológicas do material.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar os efeitos dos parâmetros da síntese hidrotermal assistido por microondas sobre a microestrutura do  $\text{KNbO}_3$  e suas propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para atingir o objetivo proposto, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- i. Avaliar a possibilidade da síntese do  $\text{KNbO}_3$  a partir do método hidrotermal assistido por microondas em diferentes temperaturas, tempo de síntese e razão molar dos precursores, a fim de obter a fase de interesse sem a necessidade de tratamento térmico posterior;
- ii. Caracterizar os produtos da síntese quanto às fases presentes, morfologia, tamanho de cristalito e área superficial específica em função dos parâmetros de síntese;
- iii. Investigar as propriedades ópticas e elétricas dos pós sintetizados em função dos parâmetros de síntese.
- iv. Desenvolver um reator fotocatalítico com fluxo semi-contínuo para avaliar o potencial de aplicação em processos fotocatalíticos do  $\text{KNbO}_3$  na degradação do corante Rodamina B;
- v. Avaliar os produtos de degradação formados durante o processo de degradação do corante Rodamina B.



### 3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta interpretação dos resultados obtidos neste trabalho, devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

i. Durante a etapa de síntese, assim como na caracterização das amostras, não foram controlados fatores ambientais como temperatura, pressão e umidade atmosférica;

ii. O equipamento de microondas utilizado possui características próprias quanto ao seu dimensionamento, distribuição da radiação gerada, disposição dos recipientes contendo o meio reativo, controle da temperatura e pressão. A utilização de outros equipamentos de microondas pode levar a variações em relação aos resultados aqui obtidos;

iii. A etapa de secagem das amostras foi realizada em um forno elétrico do tipo mufla maleta. A reprodução do tratamento térmico em fornos com geometria diferentes, ou processos de aquecimento diferentes pode, eventualmente, levar a outros resultados;

iv. O estudo da eficiência de fotodegradação do  $\text{KNbO}_3$  apresenta limitações quanto à concepção do foto-reator. Ou seja, qualquer alteração das características do mesmo, como por exemplo o escalonamento dimensional do sistema, a concentração não-uniforme da radiação UV sobre a solução contendo o catalisador, podem levar a diferentes resultados dos encontrados no presente estudo.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA

A estrutura perovskita é uma das mais identificadas entre os minerais encontrados na natureza. Alguns exemplos de materiais que apresentam essa estrutura são os titanatos ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ ), os zirconatos ( $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ), e os niobatos ( $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ )[2].

As estruturas cristalinas das perovskitas são caracterizadas em dois tipos: óxidos ternários do tipo  $\text{ABO}_3$ , (onde A e B são cátions denominados elementos modificadores e formadores de rede) e óxidos complexos do tipo  $\text{A}(\text{B}'^{1/3}\text{B}''^{2/3})\text{O}_3$ , (onde B' e B'' são dois cátions diferentes e podem ter diferentes estados de oxidação). Estes materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo ideal a do tipo cúbica com arranjo de empacotamento compacto.

A perovskita do tipo  $\text{ABO}_3$  apresenta uma estrutura cristalina cúbica. Os íons que fazem parte desta composição são os cátions metálicos (A e B) e o ânion não-metálico (O). Os átomos do elemento A ocupam os vértices do octaedro, enquanto os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do octaedro, formando assim uma estrutura octaedral. Para temperaturas acima da temperatura de Curie ( $T_c$ ), o átomo do elemento B está localizado no centro do octaedro e, para tais temperaturas não há formação de momento de dipolo no material. Para temperaturas abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ), o átomo B sofre deslocamento ao longo do eixo c, gerando densidades de carga nos oxigênios extremos do octaedro, conferindo ao sistema um momento de dipolo, originando a propriedade de ferroeletricidade[1][16]. A Figura 4.1 apresenta a estrutura cristalina ( $\text{ABO}_3$ ) com o cátion A ou B na origem da célula unitária.

Embora poucos compostos possuam a estrutura cúbica ideal, muitos óxidos têm variantes ligeiramente distorcidas com menor simetria (hexagonal e ortorrômbica). Existem vários tipos de distorções na estrutura perovskita que têm relação com as propriedades, ferromagnéticas e ferroelétricas. Essas distorções para a ferroeletricidade, associadas à falta de simetria são muito importantes, pois pequenos deslocamentos geram uma polarização espontânea que resulta em um dipolo elétrico permanente[17]. A Tabela 4.1 apresenta as principais perovskitas e suas aplicações.

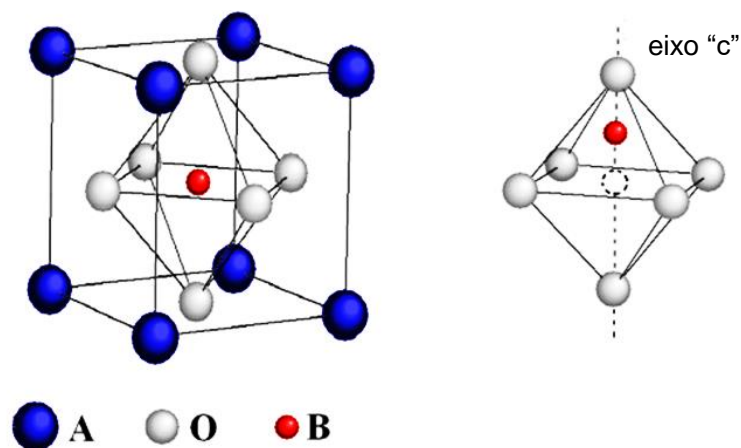


Figura 4.1. Estrutura perovskita  $ABO_3$ [16].

Tabela 4.1. Tipos de perovskitas e algumas aplicações do material.

Óxidos tipo – Perovskitas ( $ABO_3$ )	Estrutura Cristalina	Propriedades	Aplicações
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	Cúbico	Dielétrico	Capacitores cerâmicos, memória de acesso aleatório dinâmica (DRAM), sensores e dispositivos eletro-ópticos[18][19][20]
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	Cúbico	Dielétrico	Acumuladores, sensores de oxigênio e fotocatalisadores[21][22][23]
<b>PbTiO<sub>3</sub></b>	Tetragonal	Piroelétrico, Piezoelétrico	Memórias de alta densidade, capacitores e atuadores[24][25][26]
<b>KNbO<sub>3</sub></b>	Cúbico, Ortorrômbico, Romboédrico, Tetragonal	Eletroóptica Ferroelétrico Fotocatalítico	Guias de Onda, fotocatalisadores, sensores, atuadores e sistemas de armazenamento holográfico[27][28][29]
<b>LiNbO<sub>3</sub></b>	Romboédrico	Dielétrico	Dispositivos ópticos não-lineares, moduladores eletro-ópticos, capacitores e memórias ópticas[30][31]

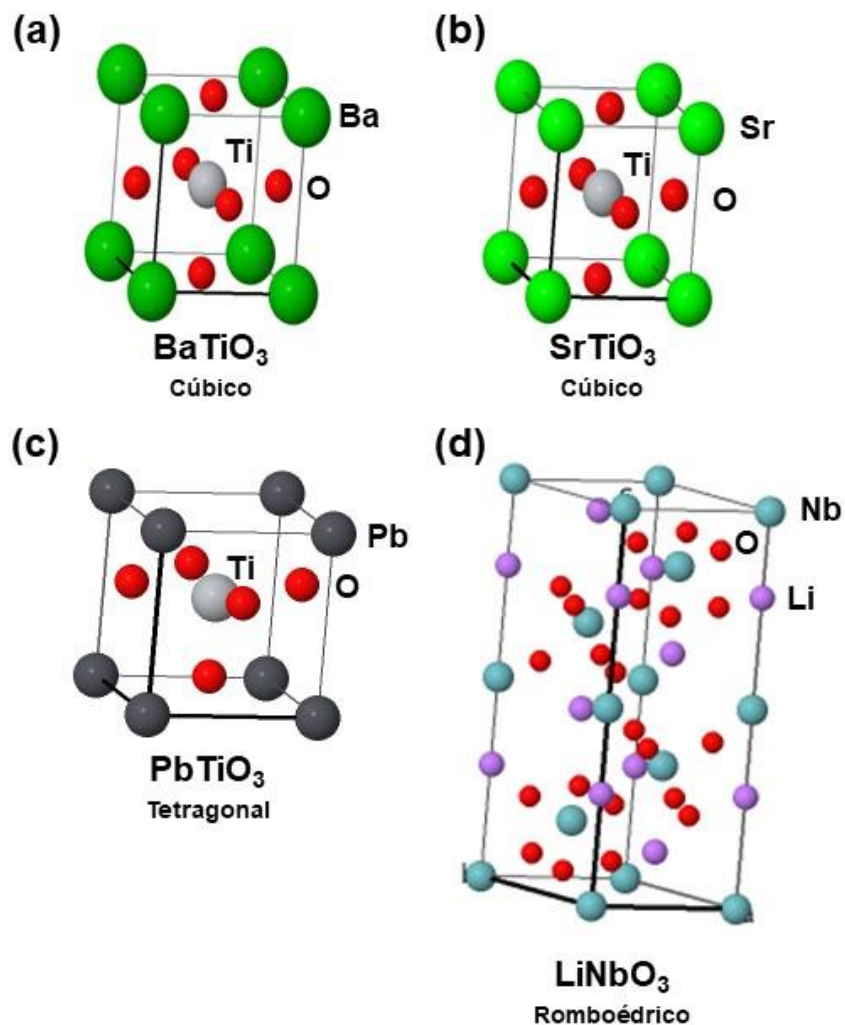


Figura 4.2. Arranjos estruturais das perovskitas (a) BaTiO<sub>3</sub>[32] (b) SrTiO<sub>3</sub>[33] (c) PbTiO<sub>3</sub>[34] e (d) LiNbO<sub>3</sub>[35]. Disponível em <https://bdec.dotlib.com.br/>. Acesso em: 18 de agosto de 2019.

Dentre os compostos pertencentes à família das perovskitas, destaca-se o niobato de potássio (KNbO<sub>3</sub>), niobato de lítio (LiNbO<sub>3</sub>) e niobato de sódio (NaNbO<sub>3</sub>), que são conhecidos como niobatos alcalinos e apresentam propriedades de interesse científico e tecnológico como, por exemplo, a ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade, comportamento eletro-óptico não-linear[36] e também propriedades fotocatalíticas[37] [1-5].

## 4.2 NIOBATO DE POTÁSSIO (KNbO<sub>3</sub>)

O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio e detém as maiores reservas desse minério, representando mais de 90% do total mundial. As aplicações desse elemento vão desde a utilização como elemento de liga para conferir melhorias nas propriedades do aço, como para a fabricação de superligas para a indústria do petróleo, indústria automobilística, construção naval até a sua utilização em cerâmicas finas como capacitores cerâmicos, lentes ópticas, componentes eletrônicos, entre outros. Pesquisas em diferentes áreas mostram um crescente interesse pelos óxidos deste elemento, principalmente pelo pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)[38][39]. Muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas utilizando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como precursor para a síntese do KNbO<sub>3</sub>. Esse fato pode estar associado ao menor custo, se comparado com outros precursores à base de nióbio[40].

KNbO<sub>3</sub> é um composto ferroelétrico com estrutura cristalina do tipo perovskita que apresenta fases cristalinas dependentes da temperatura, incluindo a romboédrica (-70 °C), ortorrômbica (-10 °C), tetragonal (230 °C) e cúbica (500 °C)[2]. As duas últimas transições ocorrem acima da temperatura ambiente, com isso o cristal perde sua ferroeletricidade na transição da fase tetragonal para a cúbica (708 K), passando a uma fase paraelétrica[5]. A Figura 4.3 apresenta as transições de fase do KNbO<sub>3</sub> com o aumento da temperatura.

Devido às suas inúmeras aplicações em diversos campos tecnológicos, o KNbO<sub>3</sub> tem atraído grande atenção da comunidade científica. E como niobato alcalino encontra aplicações como em dispositivos ópticos, eletroópticos e não-lineares, atuando como guias de ondas ópticas, como material de duplicação de frequência e como meio de armazenamento holográfico[10]. Além disso, possui excelentes propriedades fotocatalíticas sob irradiação UV (*band gap* na faixa de 3,08 a 3,14 eV).

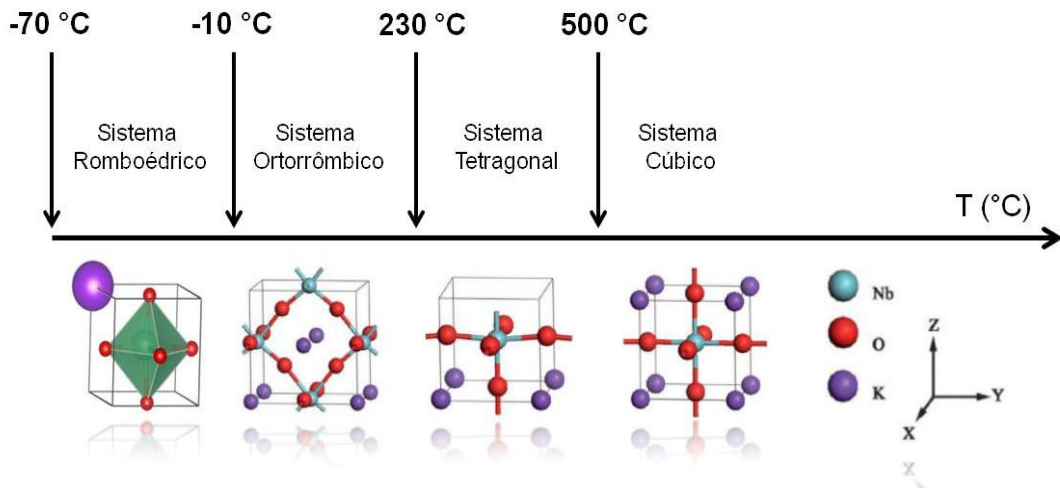


Figura 4.3. Transições de fase da estrutura cristalina do  $\text{KNbO}_3$  com o aumento da temperatura. Adaptado de Hewat (1973) *apud* Zhang *et al.*, (2013)[41] *apud* [42].

O  $\text{KNbO}_3$  pode ser sintetizado por diferentes métodos, tais como: reação do estado sólido[6][43], sol-gel, hidrotermal[44][45] e hidrotermal assistido por microondas[46][29]. O  $\text{KNbO}_3$  pode ser obtido com diferentes morfologias e tem recebido grande atenção por apresentar propriedades atraentes, principalmente relacionadas ao confinamento dimensional. Nanoestruturas unidimensionais (1D) anisotrópicas, por exemplo, podem melhorar o desempenho fotocatalítico por meio do ajuste da direção e do caminho de portadores de carga foto gerados através de confinamento quântico, minimizando a recombinação entre elétrons e buracos[47][48]. Além disso, *nanofingers*[49], nanobastões[50][51][27], nanofios[52][53][54][55] e nanoagulhas[56] mostram grande potencial tecnológico devido às propriedades incomuns provenientes da escala nanoscópica quando comparadas ao mesmo material em tamanho micrométrico.

A Figura 4.4 apresenta imagens de microscopia eletrônica das diferentes morfologias de  $\text{KNbO}_3$  sintetizado por métodos diferentes.

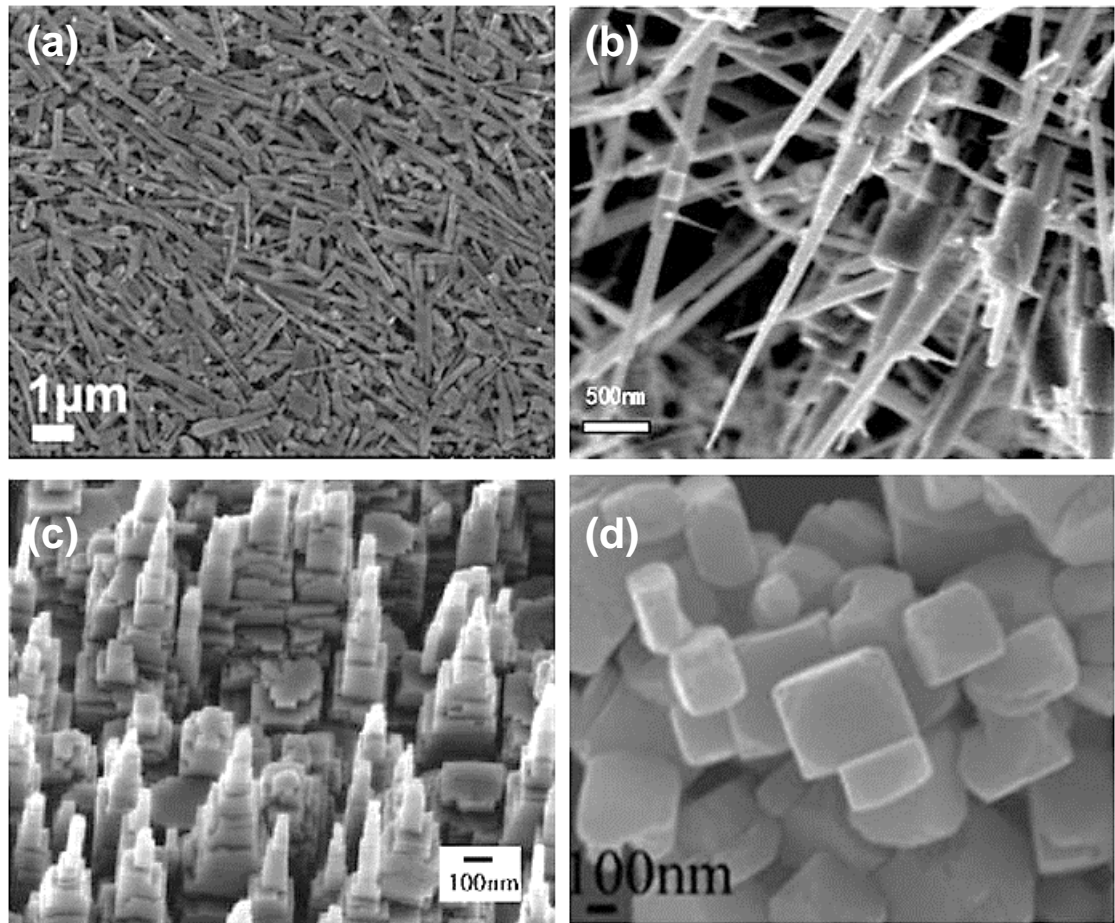


Figura 4.4. Imagens de MEV de  $\text{KNbO}_3$  com morfologia de: (a) nanofios, (b) nanoagulhas, (c) nanofilmes, (d) nanocubos. Adaptado de: (a) nanofios (LAN *et al.*, 2011)[57]; (b) nanoagulhas (WANG *et al.*, 2012)[58]; (c) nanofilmes (GOW *et al.*, 2006)[59]; (d) nanocubos (JIANG *et al.*, 2013)[37].

#### 4.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DO $\text{KNbO}_3$

Diversas são as técnicas para a síntese de perovskitas ( $\text{ABO}_3$ ). Dentre os diferentes métodos, pode-se citar os mais utilizados para a produção de  $\text{KNbO}_3$ : reação do estado sólido, método *sol-gel*, hidrotérmal e hidrotérmal assistido por microondas, foco do presente trabalho.

O método de reação de estado sólido é um importante método de síntese de pós cerâmicos inorgânicos. Durante esse processo, dois ou mais compostos ou substâncias elementares são misturados e reagem no estado sólido em altas temperaturas, gerando assim novos materiais com morfologias na forma *bulk* ou em pó. As reações de estado sólido têm sido amplamente utilizadas em várias indústrias,

como cerâmicas de alta temperatura, cerâmicas “eletrônicas” e até mesmo materiais supercondutores[60].

Chaiyo *et al.* (2011)[6] investigaram a síntese de nanopartículas de  $\text{KNbO}_3$  através do método de reação de estado sólido, com uma baixa temperatura de reação, utilizando oxalato de potássio como precursor. O tamanho de cristalito variou na faixa de  $36 \pm 8$  a  $58 \pm 6$  nm e o tamanho da partícula (MEV) foi de  $278 \pm 75$  nm. A Figura 4.5 apresenta as imagens de MEV dos pós de  $\text{KNbO}_3$  tratados termicamente (a)  $550^\circ\text{C}$  e (b)  $700^\circ\text{C}$ , respectivamente.

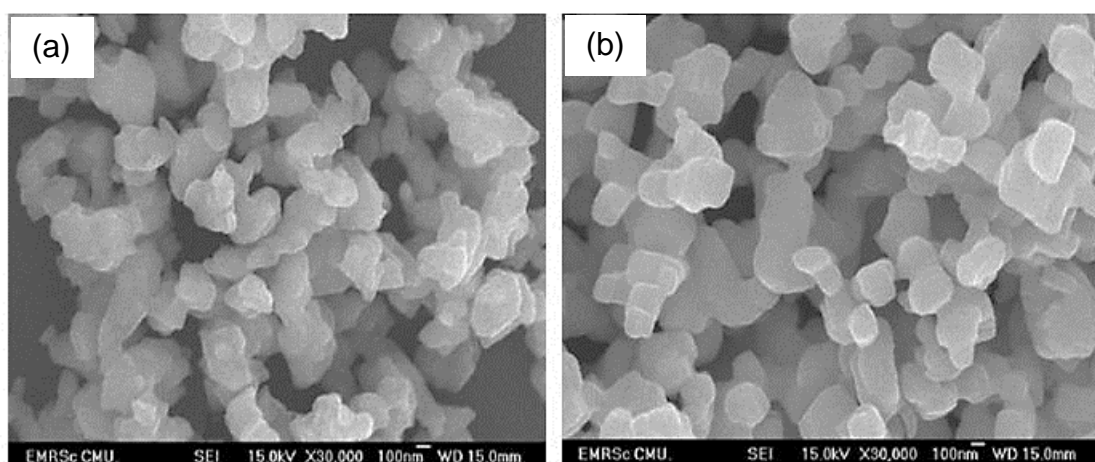


Figura 4.5. Morfologia dos pós de  $\text{KNbO}_3$  sintetizados pelo método de reação de estado sólido e tratados termicamente (a)  $500^\circ\text{C}$  e (b)  $700^\circ\text{C}$ . Adaptado de Chaiyo *et al.* (2011)[6].

O método *sol-gel* pode ser descrito como um processo químico utilizado para sintetizar óxidos inorgânicos por meio da preparação de um sol. Sol pode ser definido como uma dispersão coloidal, no qual o meio de dispersão é o líquido. Já o gel pode ser caracterizado como uma substância que contém uma rede sólida contínua formada pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares do sol que formam uma estrutura tridimensional interconectada que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Quando a fase líquida é removida por meio de secagem à pressão atmosférica, o gel úmido converte-se em um xerogel e, quando a fase líquida é removida acima de uma pressão crítica, converte-se em um aerogel[61].



No método sol-gel polimérico, os óxidos que darão origem às perovskitas são formados a partir de géis poliméricos. Após a escolha dos precursores poliméricos, o método sol-gel segue com as partículas cristalinas obtidas por reações de polimerização baseadas na hidrólise e condensação desses precursores. Estas reações podem ser realizadas em temperaturas mais baixas (~ 25 °C)[62]. O gel é formado pela interação entre as cadeias poliméricas resultantes da polimerização dos precursores. A decomposição do precursor leva à formação de partículas, geralmente de um sólido intermediário, formando um sol[63]. A etapa seguinte é a da gelificação, no qual se tem a formação do gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares do sol. Na etapa de gelificação, pode-se fazer a moldagem do gel em estruturas próximas à forma final do produto.

Cao *et al.* (2012)[7] investigaram a síntese de  $\text{KNbO}_3$  através da técnica sol-gel, onde pós de  $\text{KNbO}_3$  foram obtidos utilizando uma mistura de agentes complexantes (ácido etilenodiamino tetra-acético – EDTA/citrato) com precursores de nióbio e potássio. Após tratamento térmico a 850 °C foram obtidas partículas com dimensões na faixa de 60 nm. A Figura 4.6 apresenta imagens de MEV e MET dos pós de  $\text{KNbO}_3$  tratados termicamente a 850 °C.

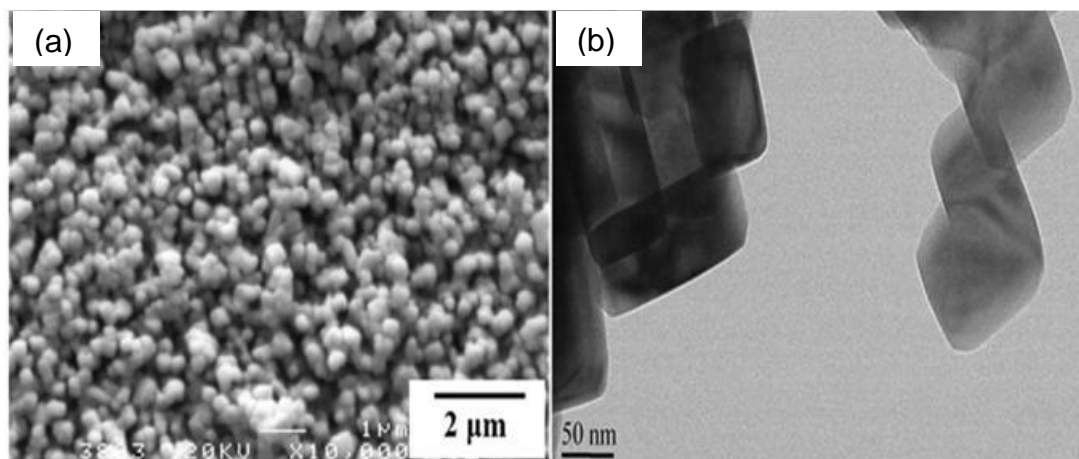


Figura 4.6. Imagens de (a) MEV e (b) MET das partículas de  $\text{KNbO}_3$  tratadas termicamente a 850 °C. Adaptado de CAO *et al.* (2012)[7].

Trabalhos reportados na literatura [45] investigam a síntese do  $\text{KNbO}_3$  por meio da combinação de dois métodos: sol-gel e hidrotermal. O objetivo foi avaliar o efeito dos solventes e a temperatura na evolução das fases e morfologia do produto final obtido. A Figura 4.7 apresenta os MEV das partículas de  $\text{KNbO}_3$  sintetizada por meio do processo sol-gel combinado com o método hidrotermal a uma temperatura que variou de 100 a 200 °C seguido de um tratamento térmico posterior a uma temperatura de 550 a 700 °C (AMINI *et al.*, 2009).

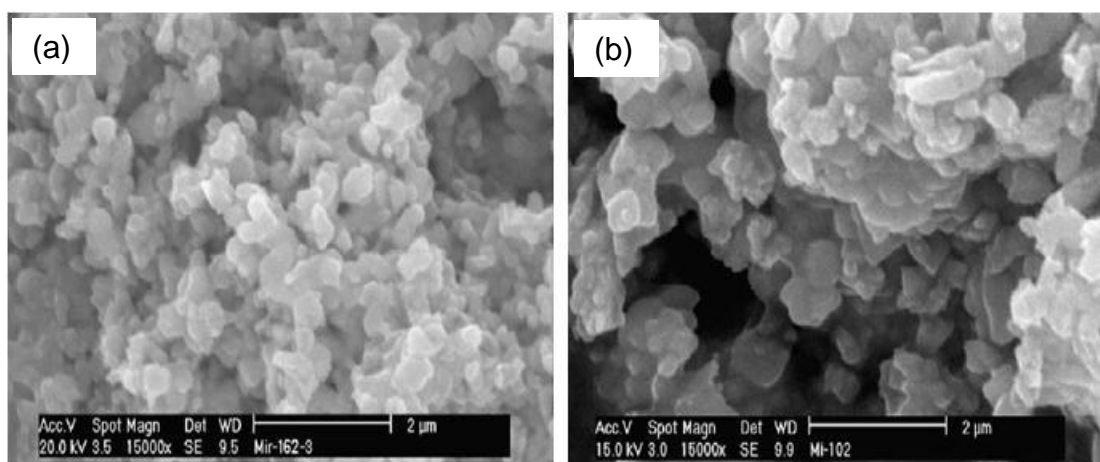


Figura 4.7. Imagens de MEV (a) hidrolisado em etanol a 200 °C (b) hidrolisados em uma mistura de benzeno e etanol a 200 °C, dos pós de  $\text{KNbO}_3$  tratadas termicamente a 700 °C. Adaptado de AMINI *et al.*, (2009)[45].

Além do método sol-gel, outra técnica que merece destaque no que diz respeito à síntese de nanoestruturas ferroelétricas, como os niobatos alcalinos[9], é a síntese hidrotermal[60].

O método geralmente envolve reações químicas heterogêneas em meio aquoso acima da temperatura ambiente (superior a 100 °C) sob níveis de pressão superiores a 1 atm[60]. É necessária alta pressão para manter uma fase em solução (fase líquida com sais dissolvidos) em temperaturas elevadas. Esta fase em solução, funciona como meio para o transporte de massa, promovendo cinética rápida de transformação de fase. Desta forma, esta técnica é bastante indicada para a preparação de partículas com alta cristalinidade[64].

A diferença deste método em relação aos métodos tradicionais (mistura de óxidos) para a síntese de materiais cerâmicos é a não utilização de altas temperaturas de tratamento térmico. Outro fator importante é a ausência de etapas de moagem. Os

produtos são formados diretamente no meio aquoso. Além disso, variando certos parâmetros da reação (pH, temperatura, tempo, pressão), é possível a produção de pós cristalinos com partículas de tamanho, forma e estequiometria controladas[64].

Wang *et al.* (2013)[46] investigaram os efeitos da concentração de KOH (10 – 30M) na morfologia do KNbO<sub>3</sub> sintetizado pelo método hidrotermal a uma temperatura de 200 °C por um período de 12 horas. Nanobastões com comprimentos variando na faixa de 1,7 a 6,5 µm e diâmetro na faixa de 90 a 230 nm foram obtidos com concentração de 10M de KOH. Quando aumentada a concentração de KOH para 30M, nanocubos de KNbO<sub>3</sub> com tamanho variando entre 150 a 450 nm foram obtidos. A Figura 4.8 apresenta imagens de MEV da variação da concentração de KOH para a obtenção de diferentes morfologias de KNbO<sub>3</sub>.

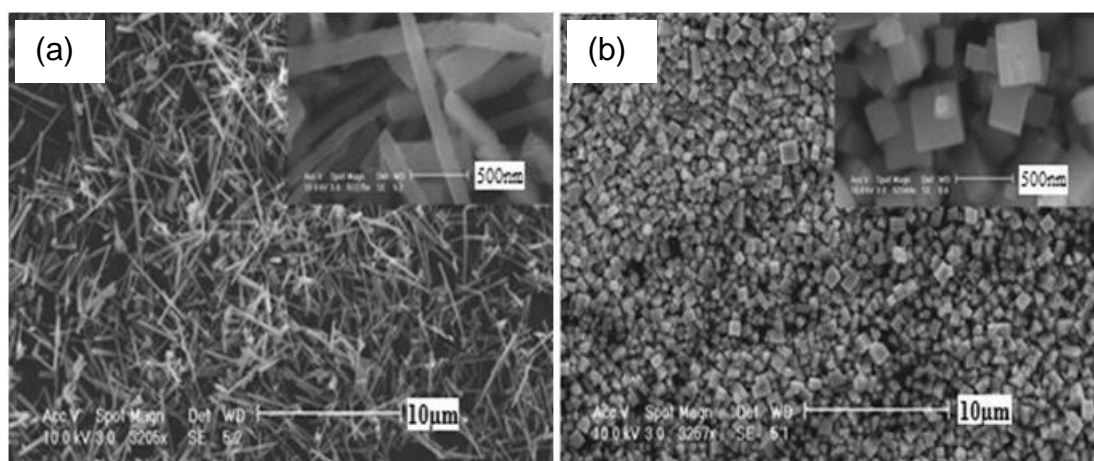


Figura 4.8. Imagens por MEV de diferentes morfologias de KNbO<sub>3</sub> (a) concentração de 10M de KOH (b) concentração de 30M de KOH sintetizados por meio do método hidrotermal a 200 °C durante um período de 12 horas. Adaptado de Wang *et al.* (2013)[46].

Embora a técnica hidrotermal seja um método consolidado para a síntese de materiais, umas das principais limitações é o longo tempo de síntese (muitas horas ou dias) para a completa reação do sistema[65]. As reações químicas nesse método tardam aproximadamente 12 a 48 horas, levando à nucleação e crescimento de partículas homogêneas. A concentração do precursor na rota hidrotermal apresenta um papel importante na formação da fase e da morfologia do material a ser obtido. Isto porque a concentração é um fator chave na cinética reacional, influenciando na mobilidade das partículas suspensas e na proporção de choques efetivos[66].

Diante deste contexto, a combinação do método hidrotermal com o efeito de microondas permite: i) alta taxa de aquecimento; ii) redução no tempo de síntese; iii) maior velocidade de reação em função de um aquecimento homogêneo por microondas durante o método hidrotérmico[67]. Esse mecanismo acelera o processo de cristalização dos produtos sintetizados através de um aumento da taxa de nucleação[68].

### **3.2.2 Método hidrotermal assistido por microondas**

Por definição, as microondas são ondas eletromagnéticas com frequências entre 0,3 a 300 GHz. Uma das principais características das microondas é a sua capacidade de aquecer rapidamente os materiais com base nas interações das moléculas com o campo eletromagnético. Essa irradiação resulta em aquecimento interno a partir da interação da energia de microondas com os dipolos que estão presentes na reação.

O mecanismo de aquecimento envolve dois tipos de processos: polarização dipolar e condução iônica. A irradiação de uma amostra com microondas resulta no alinhamento dos dipolos ou íons ao campo elétrico. Em consequência do campo oscilante produzido pela radiação eletromagnética, os dipolos ou íons tentam se alinhar ao campo elétrico. Se o dipolo não tem tempo suficiente para realinhar (a frequência do campo é maior do que o tempo de resposta dos dipolos), ou facilmente mantém o ritmo com as mudanças do campo (tempo de mudança de direção do campo elétrico é maior do que o tempo de resposta dos dipolos), ou então nenhum aquecimento ocorre[15].

No caso de condução iônica, as partículas carregadas dissolvidas oscilam sob influência da irradiação de microondas, colidem com as moléculas vizinhas e, assim dissipam energia, que se converte localmente em calor[15]. A criação de "pontos quentes" e a dissolução melhorada dos precursores também podem promover a reatividade dos processos assistidos por microondas[11].

Ressalta-se que o aquecimento gerado é dependente da resposta do material ao campo eletromagnético imposto pelas microondas, ou seja, a capacidade dos materiais absorverem e transformarem a energia eletromagnética em calor. As principais propriedades que medem a resposta de um material a um campo elétrico

são a constante dielétrica e a perda associada. A primeira determina a capacidade de polarização das moléculas pelo campo elétrico ou, em termos práticos, sua capacidade para armazenar energia elétrica; a segunda determina a capacidade do material em converter a energia elétrica em calor[69][70].

Em comparação aos métodos tradicionais, o aquecimento por microondas é um aquecimento volumétrico rápido com menor dependência do processo de condução de calor. Assim, pode atingir um aquecimento mais uniforme em curto período de tempo[65]. Ressalta-se ainda que o perfil de aquecimento que ocorre em um processo hidrotermal convencional é do tipo condução e convecção[71].

A síntese hidrotérmica assistida por microondas começa com o processo de aquecimento rápido e virtualmente homogêneo, originado no aquecimento dielétrico pelas microondas, onde a energia de microondas é transmitida diretamente ao material (se este absorve microondas) e ao meio (H<sub>2</sub>O), através de interações moleculares com o campo eletromagnético, gerando vibrações moleculares. Estas, por se alinharem com o campo oscilante ocasionam, em alguns casos, choques efetivos entre as partículas, levando à formação de nanopartículas uniformes e homogêneas[69][15][70][72].

Como consequência, a precipitação de partículas de interesse das soluções precursoras tende a ser rápida e quase simultânea, levando à formação de partículas muito pequenas e de estreita distribuição de tamanho [73].

A frequência de 2,45 GHz tem sido utilizada em grande parte dos experimentos de síntese hidrotermal assistida por microondas[74]. Nesta frequência, a rotação das moléculas polares tende a retardar a oscilação do campo elétrico, induzindo o aquecimento da mistura reacional[15].

O primeiro artigo que descreve a combinação do aquecimento por microondas e técnicas hidrotérmicas foi relatado em 1992 pelo grupo Komarneni[75], no qual foram sintetizados diferentes óxidos como, por exemplo, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> e KNbO<sub>3</sub>[75][76]. A partir desse estudo, novos trabalhos foram desenvolvidos, principalmente pela grande versatilidade da técnica no que diz respeito à síntese de diferentes morfologias, curtos tempos de reação e baixas temperaturas de operação.

Paula *et al.* (2008)[10] sintetizaram nanoestruturas quase-unidimensionais de KNbO<sub>3</sub> através da síntese hidrotermal assistido por microondas. Pós de KNbO<sub>3</sub> com

morfologia na forma de *nanofingers* foram obtidos em um período de 1 a 12 horas de reação. A cristalização na forma de *nanofingers* foi alcançada após 1, 2 e 4 h de reação. Períodos mais longos de reação causaram a degradação da morfologia unidimensional (1D). A Figura 4.9 apresenta imagens de MEV e MET dos *nanofingers* de  $\text{KNbO}_3$  sintetizados pelo método hidrotermal assistido a microondas.

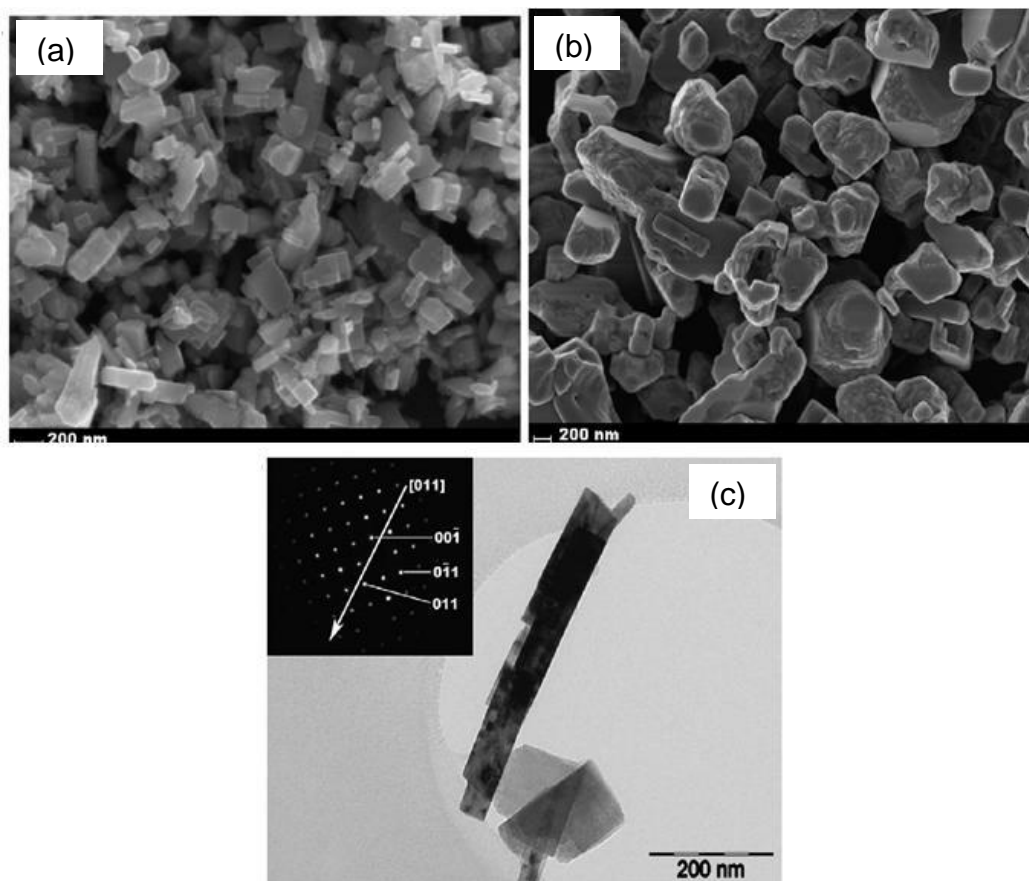


Figura 4.9. Morfologia dos pós obtidos em diferentes tempos de síntese hidrotermal assistido por microondas (a) 1h (b) 12 h e a (c) imagem de MET dos *nanofingers* de  $\text{KNbO}_3$  após 1h de reação. Adaptado de Paula *et al.* (2008)[10]

Além do  $\text{KNbO}_3$ , a síntese hidrotermal assistida por microondas possibilita também a obtenção de óxidos binários ou mistos em um curto período de tempo. De acordo com o trabalho de López-Juárez *et al.* (2014)[67], o niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) e o óxido composto niobato de potássio e sódio ( $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ ) foram sintetizados em um período de 15 minutos em diferentes temperaturas (180 °C a 220 °C). A fase  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  foi obtida em temperaturas superiores a 200 °C utilizando relação molar

de 8 e 10M de KOH/NaOH. A Figura 4.10 apresenta imagens de MEV dos pós de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  sintetizados a 220°C em diferentes concentrações alcalinas.

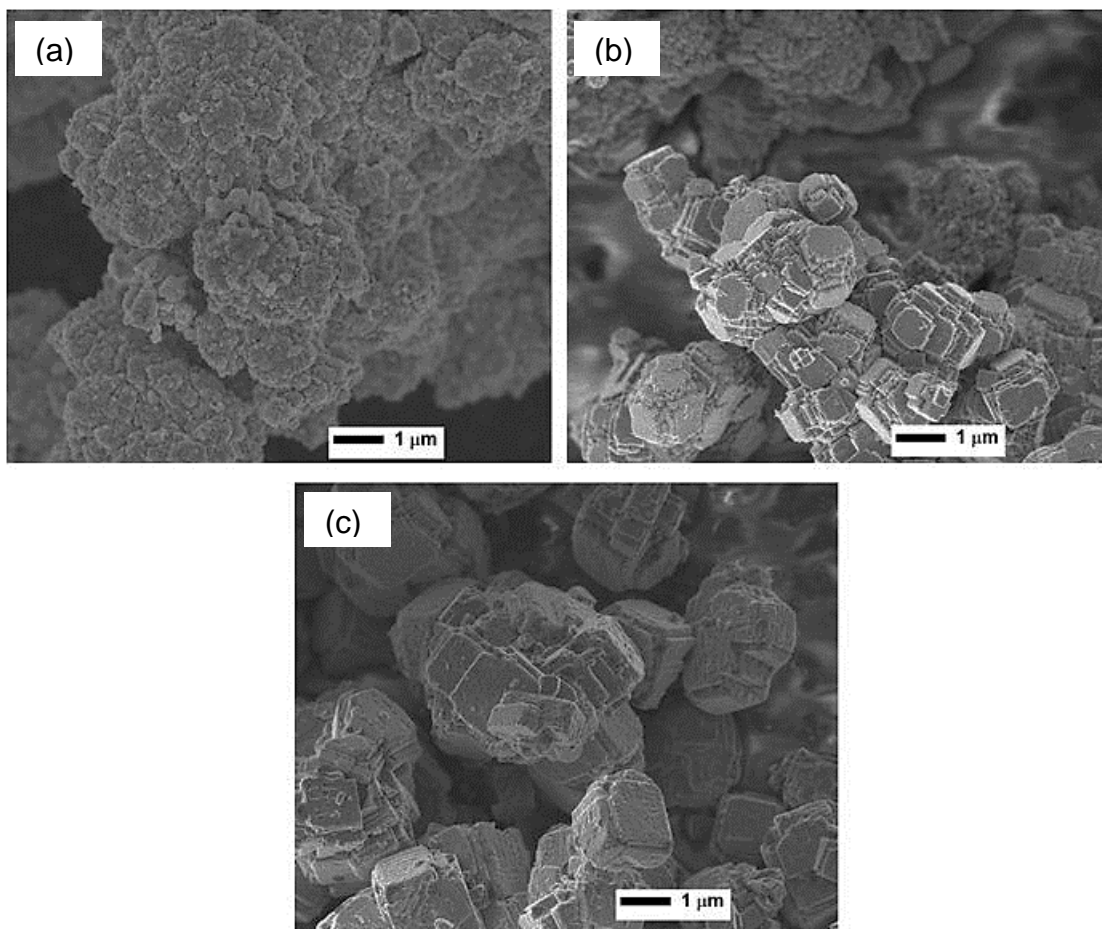


Figura 4.10. Morfologia dos pós de  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  sintetizados a 220 °C em diferentes concentrações alcalinas: (a) 6M (b) 8M (c) 10M. Adaptado de López-Juárez *et al.* (2014)[67].

O processo clássico de cristalização sólida em solução supersaturada segue um modelo de crescimento *bottom-up*, iniciando o processo de crescimento que parte dos átomos, moléculas ou aglomerados usando a energia livre de *Gibbs* como uma força motriz. Para a preparação de soluções supersaturadas, alterações em diferentes parâmetros de síntese, como a temperatura ou pressão, adições de sais solúveis e / ou mudanças de pH na solução são necessárias [77][78]. Utilizando o método hidrotermal/solvotermal assistido por microondas, são observados diferentes tipos de processos de nucleação e crescimento. Dentre esses processos, destaca-se o modelo da maturação, desenvolvida por Ostwald (processo conhecido como *Ostwald Ripening* [76]).

Esse mecanismo de maturação[76] ocorre devido à mudança na solubilidade das nanopartículas em solução. Partículas menores têm maior energia superficial e maior solubilidade facilitando sua re-dissolução e subsequente agregação nas partículas maiores existentes. Ressalta-se que, para que ocorra esse tipo de crescimento, é essencial que o potencial químico das nanopartículas (partículas menores) aumente no processo de dissolução e precipitação, culminando na precipitação e crescimento sobre as partículas já existentes (partículas maiores) até que o estado de equilíbrio termodinâmico estável seja alcançado [76].

De acordo com *Thomson-Gibbs* [79][80], o fluxo das partículas menores para a superfície das partículas maiores ocorre devido à diminuição do potencial químico das partículas em solução. Este processo é geralmente controlado pela difusão [81].

Como já mencionado, o aquecimento por microondas promove um aumento nas colisões efetivas das partículas, o que acelera o processo de nucleação. Conseqüentemente, promove uma maturação mais efetiva dos cristais desejados. Existem muitos estudos publicados que indicam que o mecanismo de *Ostwald Ripening* é responsável pela produção de diferentes tipos de materiais [82][83][84], principalmente os materiais sintetizados pelo método hidrotermal convencional e assistido por microondas [85][86][87].

### 4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Em um cristal há um grande número de átomos ligados, formando uma rede, onde os elétrons são influenciados pelos núcleos adjacentes e os níveis de energia originais dos átomos sofrem degenerescência e tornam-se bandas de energia permitidas. Esta aproximação dos níveis de energia nos sólidos é conhecida por teoria das bandas e explica, entre outros fenômenos, a condução elétrica em sólidos.

As bandas de energias nos sólidos são formadas por níveis de energia que os elétrons podem ocupar. Cada banda representa um grande número de estados quânticos permitidos, e entre as bandas existem níveis de energia não permitidos [88]. A região onde não existem estados permitidos, isto é, uma região de energia onde não é possível encontrar elétrons, constitui-se na chamada “banda proibida”, ou *gap* de energia[89][90]. Pode-se então definir qualquer tipo de sólido, em temperatura zero absoluto, com relação à largura energética do *gap*, e também em relação à ocupação das bandas de energia. No material puro, a banda de energia mais alta que está



completamente preenchida com elétrons é chamada de “banda de valência” e a banda vazia ou parcialmente preenchida imediatamente acima da banda de valência, é conhecida como “banda de condução”[91].

O conceito de bandas de energia é particularmente importante para classificar os materiais em condutores, semicondutores e isolantes. Para os materiais semicondutores existe uma banda totalmente preenchida para  $T = 0K$  onde existe um pequeno *gap* de energia para a próxima banda, e certa quantidade de energia é necessária para que haja excitação ou “salto” de um portador de carga da banda de valência para a banda de condução. Materiais com características semicondutoras possuem uma banda de energia proibida pequena o suficiente para que os elétrons excitados possam passar do topo da banda de valência ao fundo da banda de condução caso a energia fornecida for pelo menos igual ao valor da banda proibida. Isso faz com que os elétrons possam ocupar a banda de condução fazendo com que se tenha estados vagos, ou lacunas, na banda de valência[92].

O largo intervalo de banda (*band gap*) das perovskitas ferroelétricas (com estrutura  $ABO_3$ ) como o  $KNbO_3$ , por exemplo, é devido às características das ligações do metal com o oxigênio (A–O) e (B–O)[93].

A excitação suficiente para transpor o *band gap* é essencialmente uma transferência de carga do estado  $2p$  do oxigênio (O) na banda de valência (BV) máxima para estados de metal de transição  $d$  na banda mínima de condução (BC). Cátions de metais de transição (B) permitem que o óxido perovskita exiba ferroeletricidade. Devido à larga diferença na eletronegatividade entre o oxigênio e os átomos de metais de transição, o *band gap* é bastante largo, podendo variar de 3 a 5 eV[94]. Importante ressaltar que as perovskitas apresentam estruturas que permitem ajustar os valores de *band gap* para a absorção de luz na região UV-Vis. Além disso, outro efeito característico dessas estruturas são as distorções na rede que influenciam fortemente a separação dos portadores de carga foto gerados [1]. Em geral, a energia da banda proibida é controlada pelo grau de desordem estrutural e eletrônica da rede, o que possibilita mudanças nas transições ópticas. Conseqüentemente, surge a possibilidade de ajustar suas propriedades a partir da engenharia do *band gap*[95].- Como consequência desse grau de ordem-desordem estrutural, outra propriedade óptica passou a ser investigada, a emissão fotoluminescente.

A fotoluminescência é um fenômeno de foto-excitação que ocorre a partir da incidência de um feixe luminoso na superfície do material, levando a uma mudança na condição de equilíbrio dos portadores de cargas devido ao ganho de energia. No processo de relaxação, o excesso de energia é liberado, podendo resultar na emissão (ou não) de fótons. Os elétrons que estavam no estado excitado decaem e podem emitir fótons com energias menores[96][97].

Defeitos na rede, estados de superfície e interface, ou impurezas introduzidas intencionalmente podem dar origem a níveis eletrônicos localizados dentro do *band gap* do material, e podem servir como centros de recombinação em um semicondutor. Por exemplo, se o material tem muitos defeitos, a recombinação não-radiativa prevalece, pois, os defeitos são normalmente centros de recombinação não-radiativos. Em um processo de recombinação não-radiativo, um portador é capturado por um centro não-radiativo e seu excesso de energia produz vibrações no cristal. Em geral, a recombinação radiativa é mais provável em baixas temperaturas, pois a mobilidade dos portadores de carga é pequena.

De acordo com Longo e colaboradores[98][99], o comportamento fotoluminescente dos materiais perovskitas com estrutura  $ABO_3$  em termos de efeitos estruturais e eletrônicos de ordem-desordem, está ligado à formação de *clusters* complexos. A interação entre as distorções do *cluster* e os defeitos da superfície geram uma cor de emissão fotoluminescente específica. Antes da chegada do fóton, os defeitos estruturais de curto e médio alcance geram estados localizados dentro do intervalo de banda e uma distribuição de carga não homogênea na célula. Por outro lado, após a chegada do fóton, a configuração da rede muda e formam-se *clusters* (grau de distorção), permitindo assim que os elétrons fiquem aprisionados. Conseqüentemente, ocorre um decaimento dos fótons por processos de relaxamento radiativos ou não radiativos.

Recentemente, vários estudos têm investigado o fenômeno da fotoluminescência em perovskitas tais como zirconatos ( $PbZrO_3$ )[100], titanatos ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$  e  $SrTiO_3$ )[100][101][102], e os niobatos ( $KNbO_3$ ,  $LiNbO_3$ ,  $NaNbO_3$ )[103][31][104].

Popov *et al.* (2000) investigaram a luminescência dos cristais de  $KNbO_3$  a baixas temperaturas. Duas bandas de emissão foram observadas, sendo uma em 420

nm e a outra em 530 nm. Essas duas bandas foram atribuídas à emissão de éxcitons aprisionados no octaedro  $\text{NbO}_6$  da estrutura cristalina do  $\text{KNbO}_3$ [105].

Teixeira *et al.* (2015) investigou as propriedades fotoluminescentes de pós e filmes de  $\text{NaNbO}_3$  puro, com a finalidade de verificar uma possível aplicação no campo da optoeletrônica. Duas bandas de emissão foram identificadas, onde a emissão em 430 nm está relacionada com a recombinação direta do éxciton, e a emissão em 540 nm (baixa eficiência quântica) é atribuída aos defeitos. De acordo com o autor, as bandas de fotoluminescência identificadas podem ser atribuídas aos níveis de energia do *bulk* que estão relacionados as transições entre  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  e com base na estrutura dos octaedros ( $\text{NbO}_6$ )[104].

## 4.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

### 4.4.1 Materiais dielétricos

Materiais dielétricos são materiais isolantes (baixa condutividade elétrica, entre  $10^{-10}$  e  $10^{-20} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ [106], que podem ser polarizados mediante aplicação de um campo elétrico. As cargas elétricas apenas mudam levemente suas posições de equilíbrio, causando a polarização dielétrica. Devido a essa polarização, cargas positivas se deslocam em direção ao campo e as cargas negativas se deslocam em direção oposta, o que cria um campo elétrico interno formando dipolos elétricos[107].

Os dielétricos podem ser divididos em duas grandes classes: dielétricos apolares e polares [106]. A fase apolar surge acima da temperatura de Curie ( $T_c$ ), na qual o material apresenta alta simetria, desaparecendo os momentos de dipolo elétrico. A fase polar surge abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ) devido aos pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da célula unitária, originando momentos de dipolos permanentes. Os materiais com fase polar podem ser divididos em dois grupos principais, que são os dielétricos lineares e os não-lineares [108].

- **Dielétricos Lineares:** aqueles que apresentam uma dependência linear de polarização com campo elétrico e, portanto, não possuem uma polarização espontânea macroscópica ( $P_s$ ) ao retirar o campo elétrico aplicado;

- **Dielétricos Não-Lineares:** esses materiais apresentam uma dependência não-linear entre polarização e o campo elétrico aplicado, podendo apresentar uma polarização espontânea mesmo após a retirada do campo elétrico. Nesse grupo,

pode-se encontrar um subgrupo em que a direção da polarização espontânea é fortemente dependente da direção do campo elétrico aplicado, chamado de *materiais ferroelétricos*.

#### 4.4.1.1 Ferroeletricidade

Os materiais ferroelétricos são dielétricos polares que possuem uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo, podendo ainda, ocorrer uma inversão na orientação da polarização devido à ação do campo. Os materiais ferroelétricos se diferenciam dos demais dielétricos polares pelo fato de possuírem polarização espontânea e principalmente pela característica de que o vetor polarização pode ser alterado sob a ação de um campo elétrico externo[109] ou por uma fonte de radiação luminosa (efeito eletroóptico)[110]. Uma das principais características dos materiais ferroelétricos é a curva de histerese que correlaciona a polarização ( $P$ ) e o campo elétrico aplicado. A Figura 4.11 apresenta a curva de histerese típica de materiais ferroelétricos.

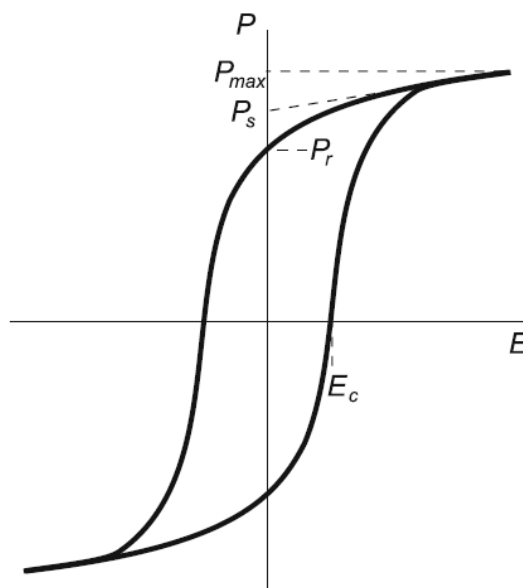


Figura 4.11. Curva de histerese típica de materiais ferroelétricos. Adaptado de Jaffe *et al.* (2012)[111][112]

A aplicação de um campo elétrico externo orienta todos os domínios ferroelétricos em uma mesma direção, polarizando o material até um valor máximo, chamado de polarização de saturação ( $P_s$ ). Com a remoção do campo elétrico externo, grande parte dos domínios tende a permanecer orientados, produzindo um

efeito de memória, conhecido como a polarização remanescente ( $P_r$ ). A orientação de cada domínio também pode apresentar uma configuração na qual os domínios se anulam entre si, dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado no material, chamado de campo coercitivo ( $E_c$ )[113]. A Figura 4.12 apresenta o comportamento dos domínios ferroelétricos.

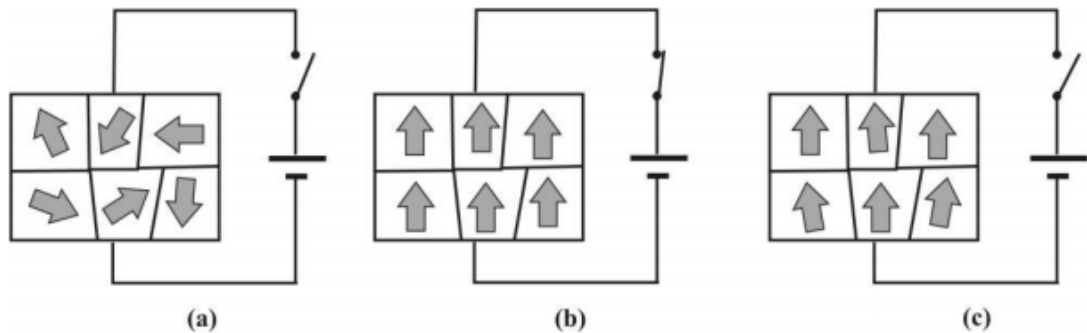


Figura 4.12. Representação dos domínios ferroelétricos, onde (a) se vê uma orientação espontânea mesmo na ausência de campo elétrico externo; em (b) a aplicação de um campo elétrico externo resulta em domínios que tendem a se alinhar ao campo elétrico; em (c) mesmo havendo a remoção do campo elétrico, os dipolos permanecem orientados [114][115].

Outra característica intrínseca dos materiais ferroelétricos é a existência de uma temperatura no qual ocorre a transição de fase, denominada temperatura de Curie ( $T_C$ ). No caso do  $\text{KNbO}_3$ , a  $T_C$  ocorre na temperatura de  $500^\circ\text{C}$ [2]. Em temperaturas inferiores a  $T_C$  do material, ocorre uma distorção dos átomos na célula unitária onde os mesmos se deslocam das suas posições centro-simétricas, provocando assim o surgimento de dipolos elétricos responsáveis pela ferroeletricidade no material. Em temperaturas superiores a  $T_C$ , o material deixa de ser ferroelétrico e passa a ter um comportamento paraelétrico, isto é, não apresenta uma polarização espontânea[109].

Os materiais ferroelétricos possuem uma célula unitária polar e têm uma polarização elétrica espontânea que é reversível mediante aplicação de um campo elétrico externo. Essa polarização espontânea é permanente e é causada pelo rearranjo atômico de íons na estrutura cristalina. Essa polarização é estável em uma ampla faixa de condições térmicas e químicas e pode variar entre  $0,1$  e  $78 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , dependendo do material ferroelétrico e da sua estrutura. O  $\text{KNbO}_3$  apresenta um valor

de polarização de  $0,55 \text{ C.m}^{-2}$  a  $0 \text{ K}$  [116]. Essa polarização induz a uma carga superficial dada pela equação:

$$\sigma = P \cdot n$$

$\sigma$  = carga superficial

$P$  = vetor polarização

$n$  = vetor unitário normal à superfície

A Figura 4.13 apresenta ilustrativamente os mecanismos de exibição interna e externa das cargas adsorvidas e os portadores de carga/defeitos em materiais ferroelétricos.

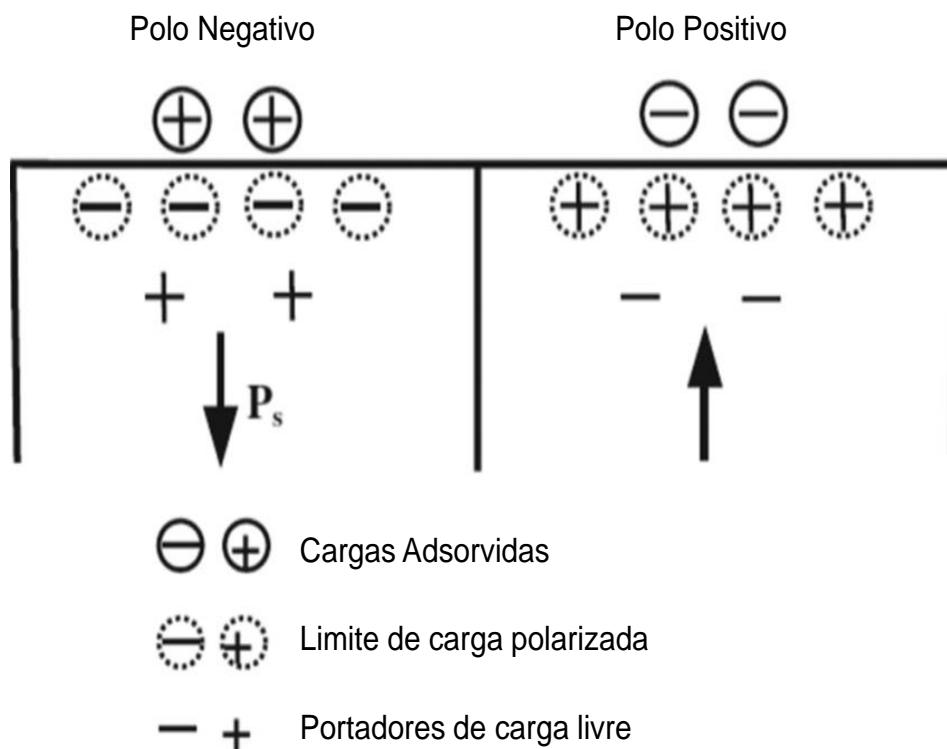


Figura 4.13. Mecanismos de exibição interna e externa das cargas adsorvidas e os portadores de carga/defeitos em materiais ferroelétricos [117].

As regiões de um cristal ferroelétrico com polarização uniformemente orientada são chamadas de domínios ferroelétricos e o plano que separa dois domínios é chamado de parede de domínio. Os domínios são formados em materiais ferroelétricos para minimizar os campos despolarizantes dentro da estrutura do próprio material. Esses diferentes domínios têm diferentes direções de polarização e

resultam em uma compensação quase que completa da polarização do cristal. Os campos de despolarização também podem ser compensados pelas cargas livres nos limites.

A superfície na qual a polarização produz um potencial positivo é denominado  $c+$  e a superfície onde a polarização produz um potencial negativo é chamada  $c-$ . Os limites que separam os domínios  $C^+/C^-$  na direção  $x/y$  são chamados de limites  $90^\circ$ , e aqueles que separam os domínios  $c+$  e  $c-$  são chamados de limites  $180^\circ$ .

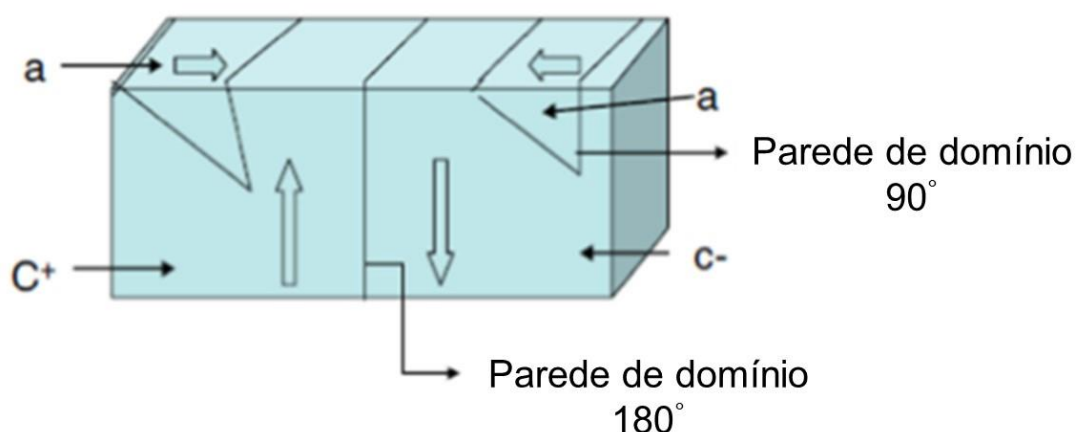


Figura 4.14. Domínios  $C^+$  e  $C^-$  em um cristal ferroelétrico[118].

O grande potencial para aplicações dos materiais ferroelétricos em dispositivos fotovoltaicos e aplicações fotocatalíticas [119] origina-se a partir das propriedades únicas como a geração de uma fotovoltagem e fotocorrente ao longo da direção da polarização espontânea [120], além da possibilidade de separação das cargas fotoexcitadas[119].

#### 4.5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Atualmente, a crescente concentração de contaminantes orgânicos emergentes nas águas subterrâneas e superficiais é uma fonte de grande preocupação[121]. Dentre as estratégias utilizadas para a remediação dessas águas contaminadas, destaca-se um dos métodos efetivos para a degradação de poluentes orgânicos, que é o processo de fotocatalise [122][123].

O processo de fotocatalise heterogênea baseia-se na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico que absorve energia do fóton maior ou igual à energia do *band gap*. Este fato provoca uma transição eletrônica, desde a banda de valência (BV) preenchida até a banda de condução (BC) vazia, conduzindo a geração de um par elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ), que deve migrar até a superfície do fotocatalisador para a formação sítios oxidantes e redutores, que poderão reagir como compostos orgânicos e degradá-los, formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [124]. A Figura 4.15 apresenta a estrutura do fotocatalisador (no caso,  $\text{TiO}_2$ ) e as reações envolvidas na fotocatalise.

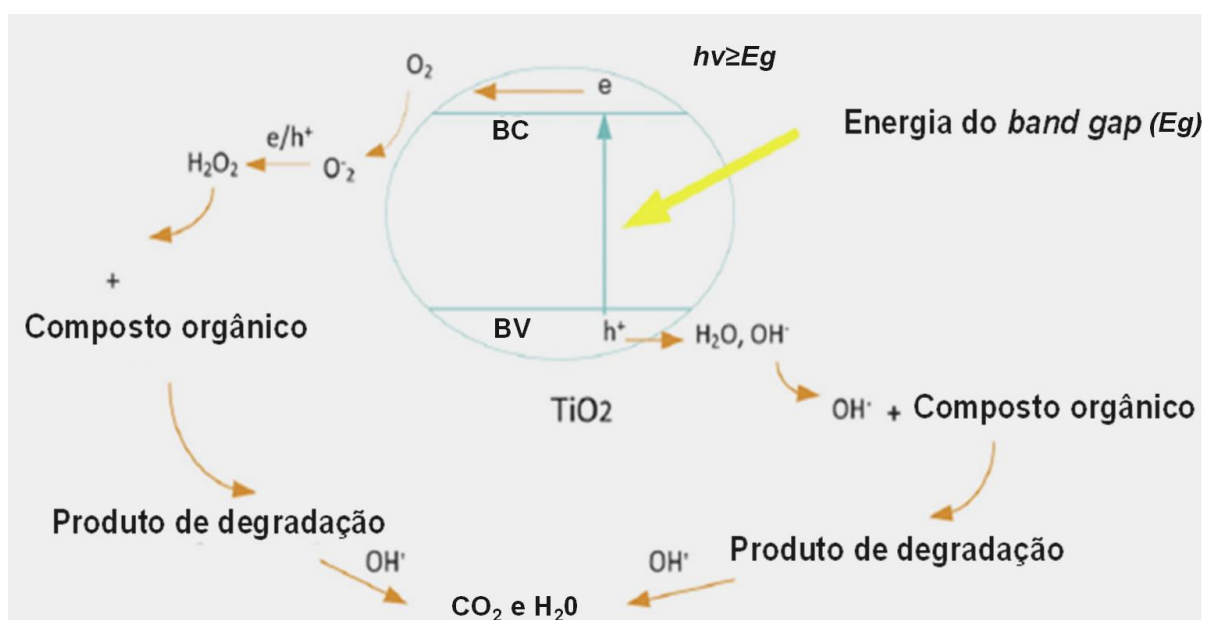


Figura 4.15. Ilustração esquemática do fenômeno de fotocatalise ( $\text{TiO}_2$  como semicondutor fotocatalítico) e a degradação de um composto orgânico[125].

A diferença de potencial gerada entre as bandas é suficientemente positiva para gerar radicais hidroxilas, a partir da reação das lacunas da banda de valência do semicondutor com íons hidróxido ligados à superfície ou com moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Os pares elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ) podem se recombinar liberando a energia na forma de calor ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies adsorvidas, dando sequência às reações de oxirredução. A eficiência dos processos de oxirredução está relacionada aos processos de migração e recombinação do par  $e^-/h^+$ , pois quanto menor a



recombinação, maior é a eficiência do semicondutor no processo fotocatalítico. Tal situação pode ser favorecida pela dopagem de doadores ou receptores de elétrons no fotocatalisador [126][127].

A literatura relata diversos estudos sobre uma grande quantidade de fotocatalisadores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) utilizados na forma de pós ou suportado em filmes finos sobre vários tipos de substratos. Entre estes fotocatalisadores, o  $\text{TiO}_2$  vem sendo amplamente estudado devido à sua elevada atividade fotocatalítica, baixa toxicidade e fácil síntese. Entretanto, apesar das suas várias vantagens como fotocatalisador, existem problemas quando se pensa na utilização em larga escala, como a pequena quantidade de fótons absorvidos na região do visível, com a consequente necessidade de se irradiar com luz UV, a alta taxa de recombinação para os pares  $e^-/h^+$  foto gerados e a dificuldade para melhorar significativamente as atuações de carga ou dopagem com espécies secundárias que frequentemente trabalham como centros de recombinação[128][129].

Diante disso surge a possibilidade da utilização de materiais ferroelétricos em processos envolvendo a fotocatalise heterogênea. Como já mencionado, o uso de materiais pertencentes à família das perovskitas tem proporcionado uma melhora na atividade fotocatalítica através da polarização interna permanente, que pode efetivamente separar os portadores de carga fotoexcitados. Os materiais ferroelétricos têm demonstrado propriedades fotoquímicas intrínsecas relacionadas aos dipolos internos devidos à falta de simetria da estrutura cristalina[130].

Por essa particularidade no que diz respeito às características estruturais da família das perovskitas é que a sua utilização na fotocatalise começou a ser investigada por diferentes pesquisadores. A Tabela 4.2 mostra algumas perovskitas com potencial de aplicação em processos envolvendo a fotocatalise.

Tabela 4.2. Óxidos perovskitas com potencial aplicação em fotocatalise. Adaptado de Grabowska (2016)[2].

Perovskita – óxido		<i>Band-gap</i>	Estrutura Cristalina	Referência
tipo ABO <sub>3</sub>				
A	BO <sub>3</sub>			
Sr	TiO <sub>3</sub>	3,1-3,7	Cúbico	[131]
Ba		3,0-3,3	Cúbico	[132]
Ca		3,6	Cúbico e Ortorrômbico	[133]
Ma		3,1	Romboédrico	[134]
Co		2,28	Romboédrico	[135]
Fe		2,8	Romboédrico	[136]
Pb		2,75	Tetragonal	[137]
K		3,14-3,24	Cúbico, Romboédrico, Ortorrômbico, Tetragonal	[42]
Na	NbO <sub>3</sub>	3,0-3,5	Cúbico, Tetragonal, Ortorrômbico	[3]
Ag		2,7	Ortorrômbico	[1]
Cu		2,0	Monoclínico	
Li		3,78	Romboédrico	[138],[139]
Sr		2,79	Cúbico	[140],[140]
Pb		2,93	Cúbico	
Sr	VO <sub>3</sub>	3,22	Cúbico	[141]
Ba		3,2	Cúbico	
La		0,9-1,2	Ortorrômbico	[142]
Y		1,6	Ortorrômbico	[143]
La		2,1	Cúbico e Ortorrômbico	[144],[145]
Bi	FeO <sub>3</sub>	2,0-2,7	Romboédrico	[146]
Ga		2,7	Ortorrômbico	[147]
Y		2,43	Ortorrômbico	[148]
Li		BiO <sub>3</sub>	1,63	Ortorrômbico
K	2,04		Cúbico	
Sr	SnO <sub>3</sub>	4,1	Ortorrômbico	[151]
Ba		3,0	Cúbico	[152]
Ca		3,8-4,96	Hexagonal, Romboédrico, Ortorrômbico	[153]

A Figura 4.16 apresenta um esquema representativo da separação de cargas no  $\text{KNbO}_3$  sob a incidência de uma radiação (UV – Vis).

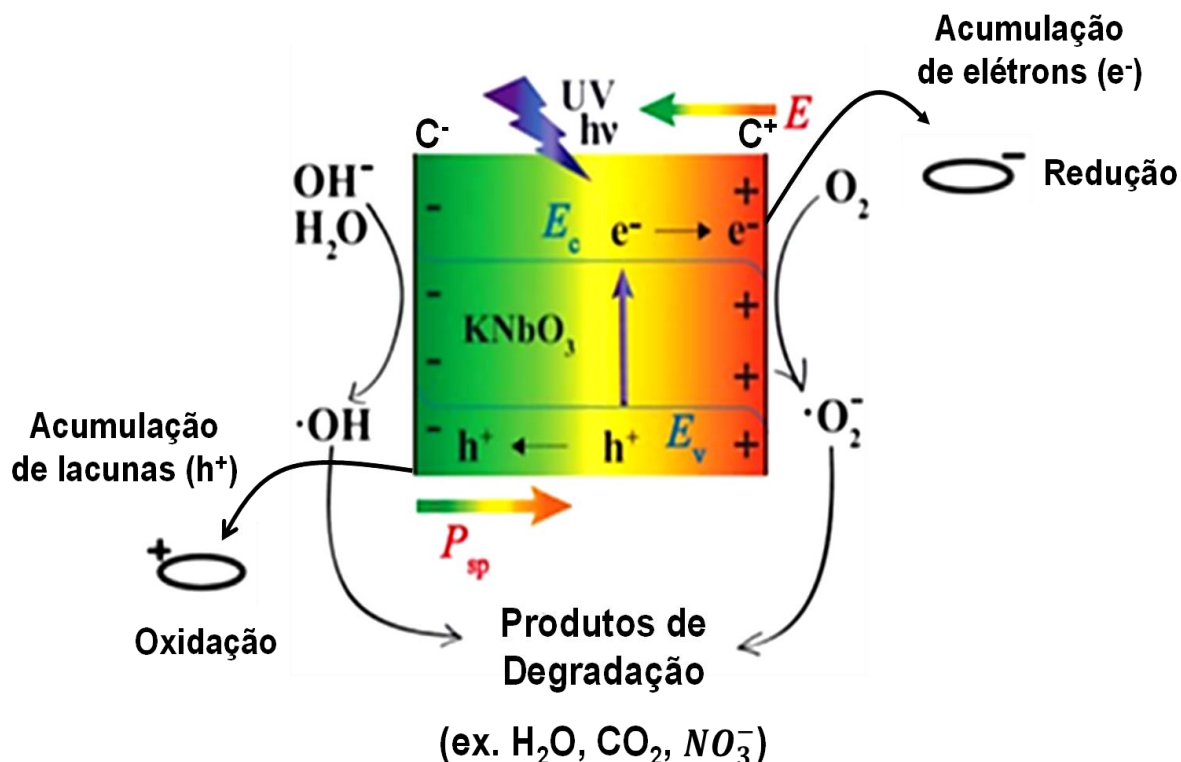


Figura 4.16. Representação esquemática da separação de cargas no  $\text{KNbO}_3$  sob a incidência de uma radiação (UV – Vis). Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2015)[154].

$\text{KNbO}_3$ , como material ferroelétrico, possui célula unitária polar e, por isso, têm uma polarização elétrica reversível pela aplicação de um campo elétrico. A polarização espontânea é originada pelo rearranjo dos íons na estrutura cristalina. Este fenômeno depende da posição dos íons (ferroelétricos convencionais) ou na ordenação de carga das múltiplas valências (ferroelétricos eletrônicos)[130].

A polarização em ferroelétricos produz cargas opostas na superfície dos domínios  $c^+$  e  $c^-$ . Os campos de depolarização que atuam para exibir a carga na superfície fazem com que os portadores de carga foto gerados sejam separados e se movam em direções opostas. Os elétrons formam uma região de acumulação de carga no domínio  $c^+$  e os portadores-lacuna formam uma região de depleção de carga nos domínios  $c^-$ . Dessa maneira, os locais de oxidação e redução fotoquímica são espacialmente distintos.

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade em processos catalíticos das perovskitas ferroelétricas, Yan *et al.* (2014)[155] investigaram a eficiência fotocatalítica de microcubos de  $\text{KNbO}_3$  por meio da síntese hidrotérmal a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  durante um período de 12 horas. Após a síntese hidrotérmica, nanopartículas de ouro foram suportadas na estrutura de  $\text{KNbO}_3$  por meio do método de precipitação-deposição. Com o aumento dos teores de Au (3 a 6% em massa), ocorreu uma variação no tamanho das partículas, passando de 4,2 para 10 nm, respectivamente. A partir dessa variação no tamanho de partícula, um aumento na reatividade fotocatalítica foi observado. A Figura 4.17 apresenta imagens de MEV e MET dos microcubos de  $\text{KNbO}_3$  com nanopartículas suportados na sua estrutura.

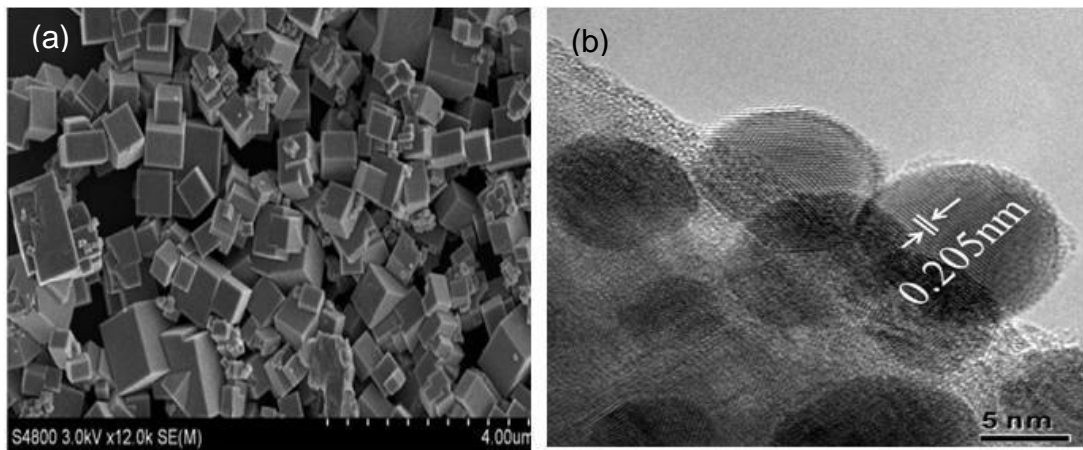


Figura 4.17. (a) MEV dos microcubos de  $\text{KNbO}_3$  e (b) MET das nanopartículas de ouro suportadas em microcubos de  $\text{KNbO}_3$ . Adaptado de Yan *et al.* (2014)[155].

## 5. METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta um fluxograma com as etapas desenvolvidas no procedimento experimental do presente trabalho, bem como as técnicas utilizadas na caracterização das amostras obtidas.

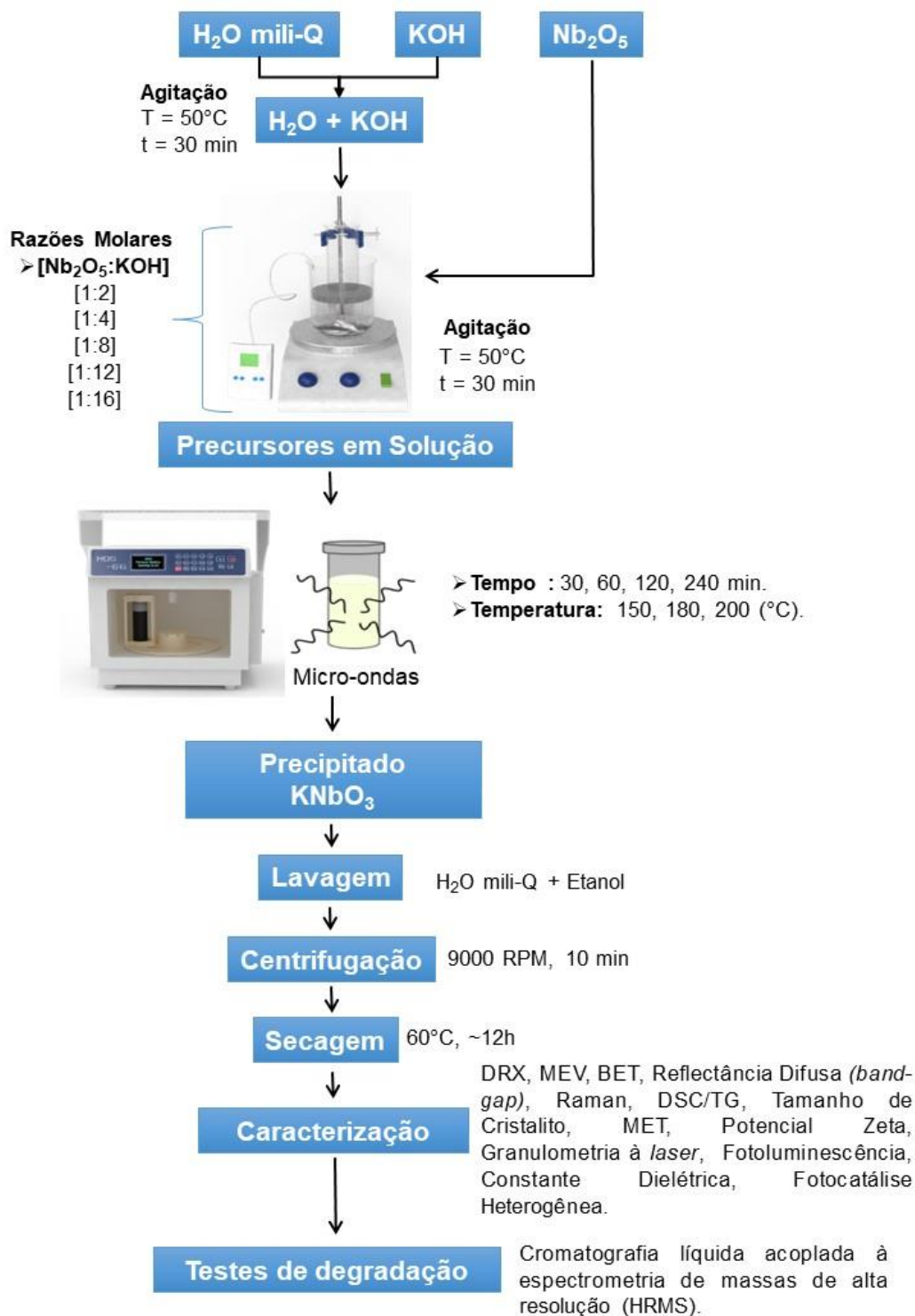


Figura 5.1. Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido neste trabalho.

## 5.1 MATERIAIS

Na síntese de  $\text{KNbO}_3$ , foram utilizados os seguintes reagentes: pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 99,8% de pureza, CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), hidróxido de potássio (KOH, 85% min.,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2,0% max., Dinâmica), água Milli-Q ( $\sigma = 0,054 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), álcool etílico (99,5%, Dinâmica, Brasil).

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) foi caracterizado quanto à sua estrutura e morfologia. A Figura 5.2 apresenta os resultados de (a) DRX, (b) Raman e (c) MEV.

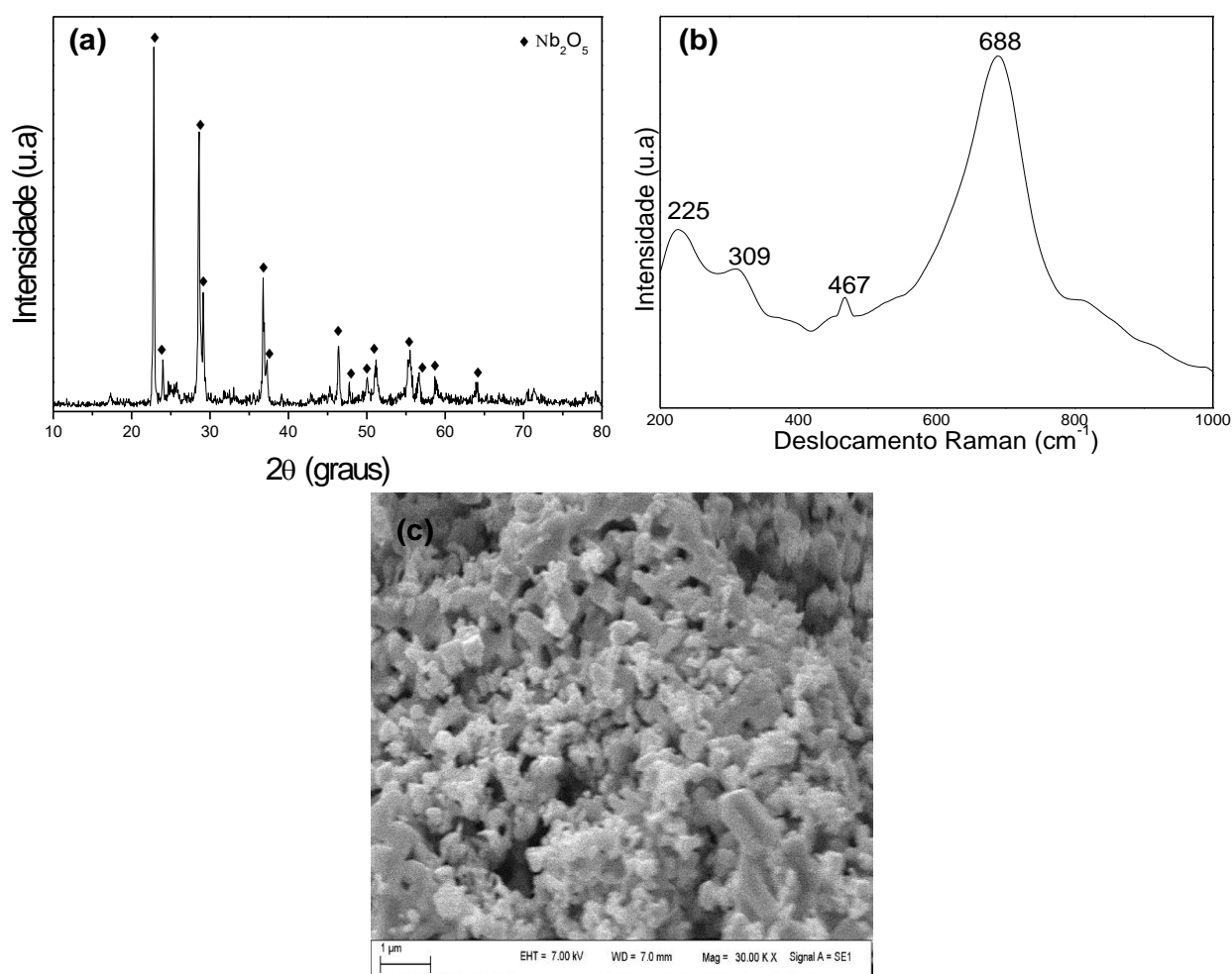


Figura 5.2. Caracterização do precursor de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) utilizado para a síntese do  $\text{KNbO}_3$ : (a) DRX; (b) Raman; e (c) morfológica (imagem por MEV).

É possível observar a presença de uma estrutura composta por picos característicos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A fase investigada também foi identificada pelo espectro Raman, conforme apresentado na Figura 5.2(b), pelas bandas características do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na faixa de 225 a 688  $\text{cm}^{-1}$ . A região entre 200 e 360  $\text{cm}^{-1}$  é característica dos

modos de deformação angular das ligações Nb-O-Nb. Já a região de 440 – 800  $\text{cm}^{-1}$  é associada ao estiramento simétrico do poliedro de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ [156][157][158].

A morfologia do pentóxido de nióbio é composta por um conjunto de partículas formado por aglomerados com dimensões na ordem de 1  $\mu\text{m}$ , conforme apresentado na Figura 5.2 (c).

## 5.2 MÉTODOS

### 5.2.1 Obtenção do $\text{KNbO}_3$

Inicialmente, o  $\text{H}_2\text{O}$  Mili-Q foi aquecido a 50  $^\circ\text{C}$  seguido da adição lenta de KOH. A solução foi homogeneizada em agitador magnético por 30 min. Subsequentemente, foi adicionado o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e agitado por 30 min para total homogeneização. A suspensão resultante foi inserida em um frasco revestido de teflon e submetida ao microondas (MDS-8G, fabricado pela *Shanghai Sineo Microwave Chemistry Technology Co., Ltd*). A síntese foi realizada em diferentes tempos (30, 60, 120 e 240 minutos) na temperatura de 200  $^\circ\text{C}$ . Estudos preliminares a temperaturas menores não levaram à formação da fase cristalina desejada. O volume máximo das suspensões preparadas foi de 20 ml.

Após a reação, o microondas foi resfriado inercialmente até a temperatura ambiente, e o produto resultante foi centrifugado a 9000 rpm, durante 10 min (centrífuga Quimis H2050R). O precipitado foi lavado com água Milli-Q e álcool etílico até estabilização do pH. Em seguida, foi seco a 60  $^\circ\text{C}$  durante 12 horas (estufa Jung, JV 0990).

## 5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 5.3.1 Análise estrutural

As fases cristalinas presentes nos pós obtidos foram determinadas por difração de raios X (DRX). Para tanto, foi utilizado um equipamento da PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador curvado de grafite, radiação  $\text{Cu K}\alpha$  (1,54184  $\text{Å}$ ) e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. O intervalo de ângulos  $2\theta$  analisados foi de 10 a 90 $^\circ$ . O tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas

foi calculado a partir destes dados, utilizando a equação de *Scherrer* [159] e, para a identificação das fases presentes foi utilizado o banco de dados ICDD - JCPDS.

Os pós de  $\text{KNbO}_3$  sintetizados foram analisados por espectroscopia Raman, utilizando para tanto um equipamento fabricado pela RENISHAW (Invia Spectrometer System), com um laser de comprimento de onda de 532 nm. A exposição foi de 20s e foi utilizada 5% da potência do *laser*.

### **5.3.2 Análise térmica**

Para determinar os fenômenos associados às reações físico-químicas do  $\text{KNbO}_3$  com o incremento da temperatura, como também determinar a variação associada de massa das amostras, foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG) (equipamento: SDT Q600 - TG-DSC, TA Instruments e Perkin Elmer – TG-ATD). As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ , varrendo a temperatura entre 25 e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

### **5.3.3 Análise morfológica**

Com o objetivo de avaliar as características morfológicas do  $\text{KNbO}_3$ , foram realizadas imagens em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (EVO MA10, Zeiss). Para a determinação do tamanho de partícula primária, as amostras foram caracterizadas por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um microscópio JEM – 1200 ExII (JEOL), com uma intensidade de 80 kV e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, JEM 2010) a 200 kV para determinação da distância interplanar.

### **5.3.4 Determinação do tamanho de partícula**

O valor médio do tamanho de partícula do  $\text{KNbO}_3$  sintetizado nas razões molares [1:8], [1:12] e [1:16] durante 30 min foi determinado em um granulômetro por difração a laser (CILAS, 1180, França), com faixa de detecção entre 0,04 a  $2500\text{ }\mu\text{m}$ . As amostras analisadas foram dispersadas em água e submetidas à agitação por ultrassom durante 60 segundos para desaglomeração.



### 5.3.5 Área superficial (BET)

Para determinar a área superficial específica (SBET) pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), foi utilizado um equipamento *Quantachrome Instruments*, (modelo: NOVA 1000e, Estados Unidos). No pré-tratamento das amostras, os produtos obtidos foram mantidos a 100 °C durante 24 h. Posteriormente, as amostras foram mantidas a 300 °C por aproximadamente 2 h, sob vácuo.

### 5.3.6 Medidas de potencial zeta

O valor de potencial zeta (mV) do KNbO<sub>3</sub>, nas razões molares e tempo de síntese abordados neste estudo, foi determinado com o uso do equipamento Nano Z, (Malvern). As medidas foram realizadas dissolvendo 0,1 g de cada composição em 1000 ml de água destilada, usando como eletrólito inerte o KCl (10<sup>-2</sup> M), HCl e KOH (10<sup>-1</sup>M) para alterar o pH. A partir da curva resultante do ensaio, foi possível definir o ponto de carga zero (PCZ), ou seja, o ponto onde as cargas superficiais se anulam e há floculação.

### 5.3.7 Análise de propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos pós de KNbO<sub>3</sub> foram avaliados pelas curvas de absorção de luz e por medidas de fotoluminescência.

#### 5.3.7.1 Determinação do band gap

Curvas de absorção de luz do KNbO<sub>3</sub> foram obtidas por meio da técnica de espectrofotometria de refletância difusa (UV – Vis), utilizando um equipamento *Cary 5000 (Agilent)*, equipado com uma esfera integradora DRA – 1800. A energia do *band gap* foi determinada utilizando a função de *Kubelka – Munk* [160].

#### 5.3.7.2 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando um laser Crylas com excitação em um  $\lambda = 266$  nm e um monocromador. Para impedir que o comprimento de onda proveniente da excitação e seus harmônicos fossem

detectados, utilizou-se um filtro com corte de frequências abaixo de 290 nm entre a saída do porta-amostra e o monocromador.

### 5.3.8 Análise de propriedades elétricas

Os testes preliminares para a determinação da constante dielétrica dos pós de  $\text{KNbO}_3$  foram realizados a partir de medidas de capacitância, usando uma ponte de alto desempenho (*AH 2500A Ultra-Precision Capacitance Bridge, Andeen - Hagerling, Inc.*) com frequência fixa de 1 kHz. Para isso, foi desenvolvido um dispositivo com placas paralelas com contato por pressão de acordo com a norma ASTM D257-14 *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulation Materials* [161]. Esse dispositivo foi confeccionado em parceria com o Laboratório de Ensino da Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para minimizar os ruídos onipresentes e melhorar ainda mais a rejeição promovida pelo amplificador sensível à fase, o dispositivo de medidas ficou alojado em uma caixa metálica com dupla blindagem (eletrostática e magnética), conforme apresentado na Figura 5.3.

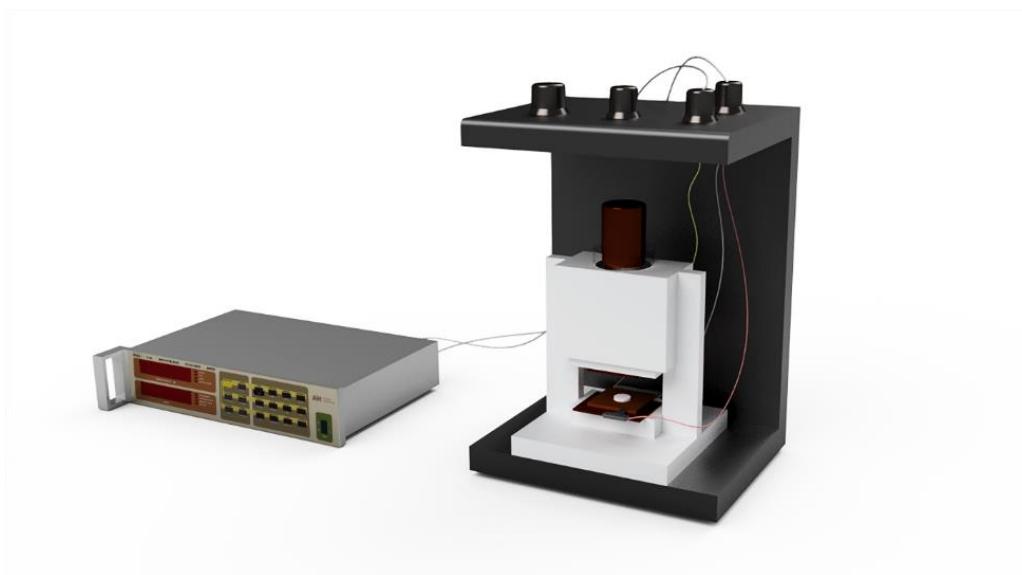


Figura 5.3. Representação esquemática (fora de escala) do sistema de medidas elétricas confeccionado para a determinação da capacitância (pF) das pastilhas de  $\text{KNbO}_3$  sintetizadas em diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ . Fonte: Autor, 2019.

Corpos-de-prova com diâmetro de 10 mm e espessura de aproximadamente 1 mm foram produzidos com uma pressão de compactação de 131,4 kgf/cm<sup>2</sup> (carga de 2 ton).

A constante dielétrica do material foi determinada pela Equação 5.1[162]:

$$C = \frac{k \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde

$C$  – capacitância;

$k$  – constante dielétrica;

$\epsilon_0$  – permissividade elétrica no vácuo = 8,854238837 10<sup>-12</sup> F/m[163]

$A$  – área comum das placas;

$d$  – distância entre as placas.

A partir da avaliação preliminar da ordem de grandeza da constante dielétrica e perdas na frequência de 1 kHz (tensão alternada de 500 mV) foram realizadas novas medidas elétricas numa faixa maior de frequências (20 Hz – 2 MHz). Os testes, neste caso, foram realizados à temperatura ambiente, utilizando um equipamento Agilent E4980A pelo método de contato direto (tensão de 500 mV). As amostras utilizadas foram produzidas pelo mesmo método acima citado, a partir do mesmo material. As medidas em função da frequência foram realizadas no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica e Eletrônica (EEL/CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 5.3.9 Ensaios de Fotocatálise

#### 5.3.9.1 Testes fotocatalíticos com Alaranjado de metila

Ensaios de fotocatalise foram realizados utilizando o alaranjado de metila como molécula modelo. A ideia inicial foi testar o desempenho fotocatalítico do KNbO<sub>3</sub> frente um corante que apresenta características aniônicas[164][165]. Foram investigadas diferentes quantidades do catalisador e concentrações do corante a ser degradado. Para isso, o catalisador (0,01 – 1 g) foi adicionado em 100 ml da solução aquosa do corante com uma concentração que variou de 2 a 20 ppm. Nos ensaios de fotodegradação, a mistura foi exposta à iluminação de um conjunto de 12 lâmpadas

negras de 8 W (Flúor BLB T5, Sadokin), totalizando 96 W, conforme apresentado na Figura 5.4.

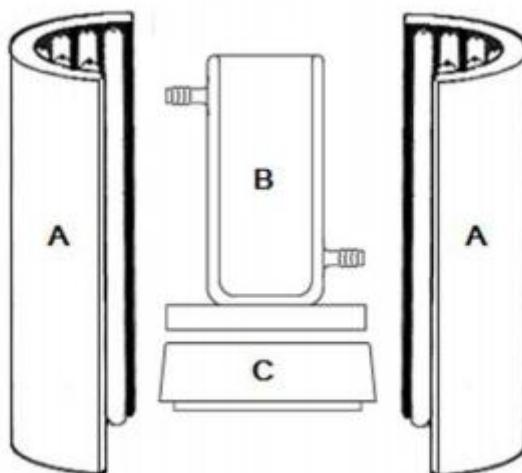


Figura 5.4. Representação do sistema fotocatalítico empregado para os ensaios de fotodegradação do corante alaranjado de metila (A) Conjunto de lâmpadas (B) Reator de vidro de quartzo (C) Agitador magnético. Adaptado de Manique, 2015.

O processo de degradação ocorreu com o borbulhamento de ar e, para acompanhar a diminuição da concentração da solução em função do tempo, alíquotas de aproximadamente 5 mL da mistura (catalisador + solução do corante) foram coletadas e filtradas através de uma membrana de poliestersulfona com poros de 0,22  $\mu\text{m}$ .

A primeira alíquota foi retirada após a solução (catalisador + corante) permanecer por 30 min em um ambiente escuro. A redução da coloração da solução contendo alaranjado de metila foi monitorado através de um espectrofotômetro Cary 7000 (Agilent) em um comprimento de onda de 463 nm (azul).

#### 5.3.9.2 Testes fotocatalíticos com Rodamina B

Com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$  frente um corante com características catiônicas[166][167], utilizou-se o corante Rodamina B como molécula modelo. Para isso, 0,5 g foi adicionado em 200 ml da solução aquosa do corante com uma concentração de 10 ppm. A mistura foi dispersada com o auxílio de

uma sonda ultrassônica, por 15 min. Após a dispersão, a solução permaneceu 30 min no escuro, para estabelecer o equilíbrio da adsorção-dessorção. A primeira alíquota foi retirada após a solução (catalisador + corante) permanecer por 30 min em um ambiente escuro. Posteriormente, a mistura foi transferida para um reator com fluxo semi-contínuo, com um sistema de iluminação composto por um conjunto de 8 lâmpadas de luz negra de 8 W (Flúor BLB T5, Sadokin), totalizando 64 W. O sistema fotocatalítico, apresentado na Figura 5.5, foi desenvolvido em parceria com o Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC).

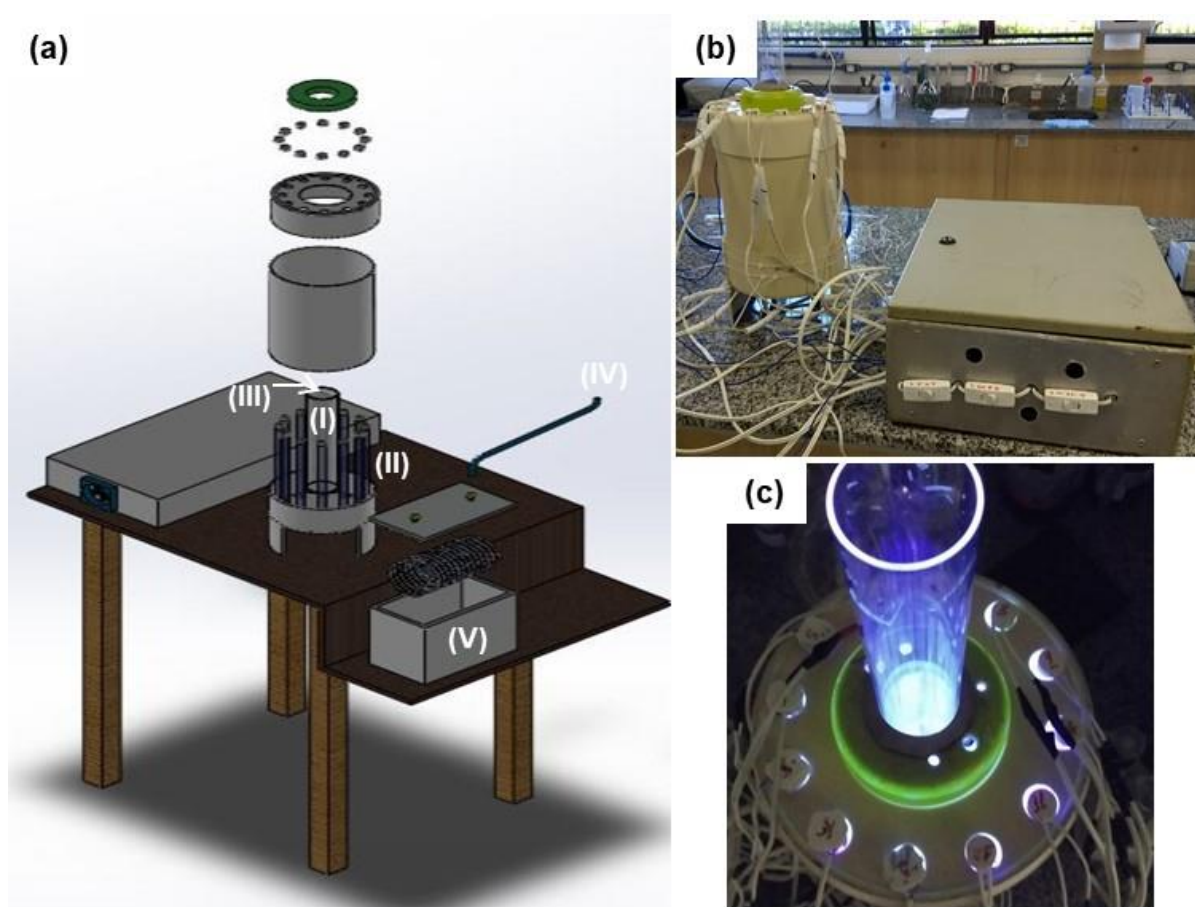


Figura 5.5. (a) Desenho esquemático do sistema fotocatalítico empregado para os ensaios de fotodegradação composto por: (I) Reator de Quartzo (II) Conjunto de lâmpadas UV (III) Borbulhamento da solução preparada (IV) Fonte de ar comprimido (V) Sistema de refrigeração – ar comprimido (b) Fotografia do foto-reator desenvolvido para os testes de fotocatalise (c) Imagem do sistema de iluminação do foto-reator. Fonte: Autor (2019).

Para acompanhar a diminuição da concentração da solução em função do tempo, alíquotas de aproximadamente 5 mL da mistura (catalisador + solução do

corante) foram coletadas e filtradas através de uma membrana de poliestersulfona com poro de 0,22  $\mu\text{m}$ . O desaparecimento da coloração da solução contendo alaranjado de metila foi monitorado através de um espectrofotômetro V-1200 (*Pro Analise*) em um comprimento de onda de 550 nm.

### 5.3.10 Avaliação dos Produtos de degradação

A fim de se avaliar os produtos de degradação formados ao longo do processo de fotodegradação, optou-se pela Rodamina B como molécula modelo já que a mesma apresenta característica catiônicas e os pós de  $\text{KNbO}_3$  apresentam características aniônicas. Dessa forma, ocorreu uma maior dispersão e conseqüentemente um maior contato entre as partículas e a solução de corante utilizada.

A partir da taxa de remoção de Rodamina B calculada pela relação  $C/C_0$ , onde  $C_0$  é a concentração inicial de Rodamina B e  $C$  indica sua concentração residual em um dado momento, os produtos de degradação foram analisados qualitativa e quantitativamente por meio de análises de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) em parceria com a Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre (UFCSPA).

As análises cromatográficas foram realizadas em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência da empresa Shimadzu® (Tóquio, Japão) modelo UFLCXR com detector de arranjo de diodo modelo SPD-M20A acoplado à sistema de espectrometria de massas micrOTOF-Q™ III da Bruker Corporation® (Massachusetts, EUA).

A degradação dependente do tempo da Rodamina B catiônica foi monitorada por ESI-MS/MS ( $m/z$  443,2337-  $m/z$  399,1699). A dissociação induzida por colisão foi obtida com uma energia de colisão de 50 eV. Utilizou-se a seguinte condição cromatográfica: a  $75 \times 2,0$  mm i.d., 2,2  $\mu\text{m}$ , Shim-pack XR-ODS II17 foi eluída com um gradiente de 0,1% de ácido fórmico em água (A) e acetonitrila (B) com uma taxa de vazão de  $400 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $45^\circ\text{C}$ . A análise dos produtos de degradação de Rodamina B foi realizada por infusão direta em micrOTOF-Q III com uma taxa de bomba de seringa de  $3 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma energia de colisão definida em 0 eV.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 OBTENÇÃO DO $\text{KNbO}_3$

Testes preliminares permitiram constatar que temperaturas de síntese abaixo de  $200^\circ\text{C}$  não permitiram a obtenção de  $\text{KNbO}_3$ , sendo que somente a  $200^\circ\text{C}$  foi obtido o produto desejado. Os tempos de síntese investigados a essa temperatura foram 30 min, 60 min, 120 min e 240 min, variando-se as razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  em [1:2], [1:4], [1:8], [1:12] e [1:16].

#### 6.1.1 Caracterização estrutural

A Figura 6.1 apresenta a evolução das fases cristalinas do  $\text{KNbO}_3$  estequiométrico [1:2] e não-estequiométrico com as diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  [1:4]; [1:8]; [1:12]; [1:16] durante um período de 120 min de síntese hidrotermal assistida por microondas. Na razão molar estequiométrica [1:2], é observada a presença apenas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (JCPDS 016-0053). Quando aumentada a razão molar para [1:4], observa-se a diminuição dos picos referentes à fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o surgimento da fase do  $\text{KNbO}_3$ . Este fato pode ser associado a uma maior quantidade de íons  $\text{K}^+$  e  $\text{OH}^-$  disponíveis para reagir com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Foi possível observar-se ainda que em condições extremas de alcalinidade aumenta a solubilidade do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [168]. Com o aumento das razões molares [1:8], [1:12] e [1:16] verificou-se a presença de uma fase pura de  $\text{KNbO}_3$  com simetria ortorrômbica (JCPDS 01-071-0946, grupo espacial  $\text{Amm}2$ , nº 38).

A partir da Figura 6.2, que apresenta as fases formadas a partir de diferentes tempos de síntese, pode se observar a formação apenas de uma fase de  $\text{KNbO}_3$  sub-estequiométrico nas razões molares (a) [1:8], (b) [1:12] e (c) [1:16]. Vale ressaltar que após 30 min de reação já se observa a formação da fase  $\text{KNbO}_3$  ortorrômbico.

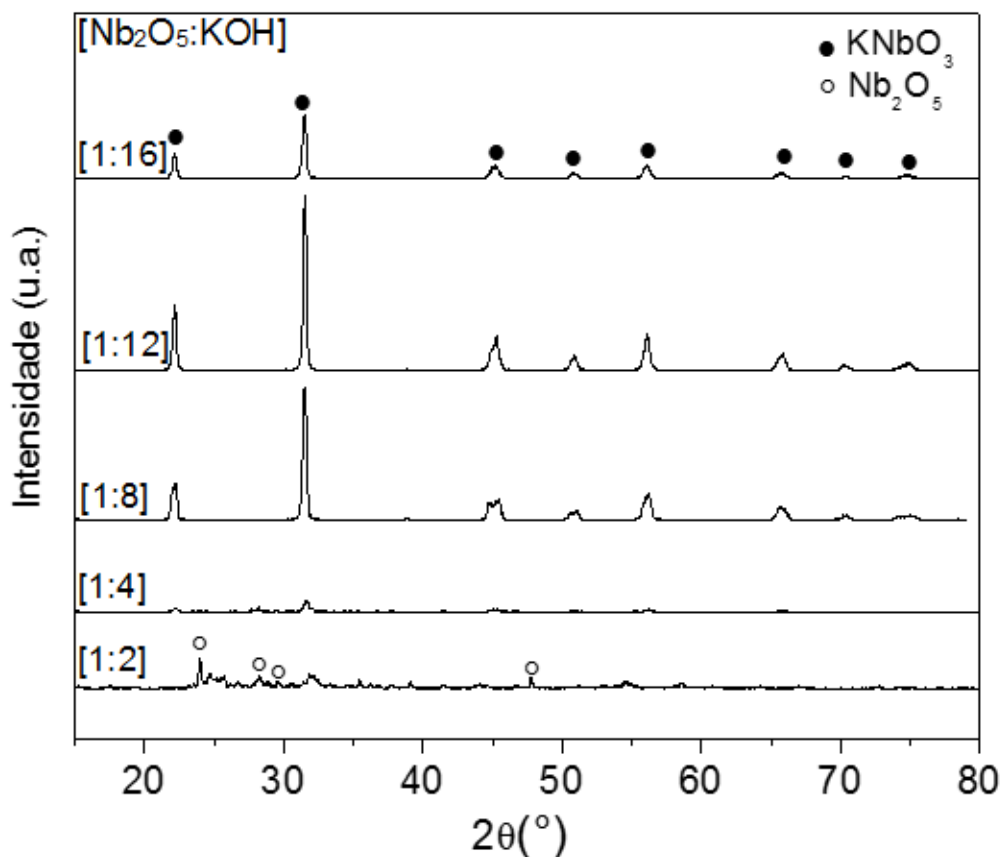


Figura 6.1. Evolução das fases cristalinas de  $\text{KNbO}_3$  sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a 200 °C durante 120 minutos para as diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  investigadas.

Desta forma, foi possível constatar que a obtenção de  $\text{KNbO}_3$  por meio da síntese hidrotermal assistida por microondas está principalmente associada à razão molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}$ , uma vez que a supersaturação do sistema favorece a taxa de nucleação do material e, conseqüentemente, a formação dos cristais de  $\text{KNbO}_3$ [14]. O tempo de síntese influencia a cristalinidade das fases formadas devido ao aumento da cinética de cristalização causado pelas microondas. Ao contrário na síntese hidrotermal convencional o principal fator para formação das fases cristalinas é um maior tempo de síntese[46][65].



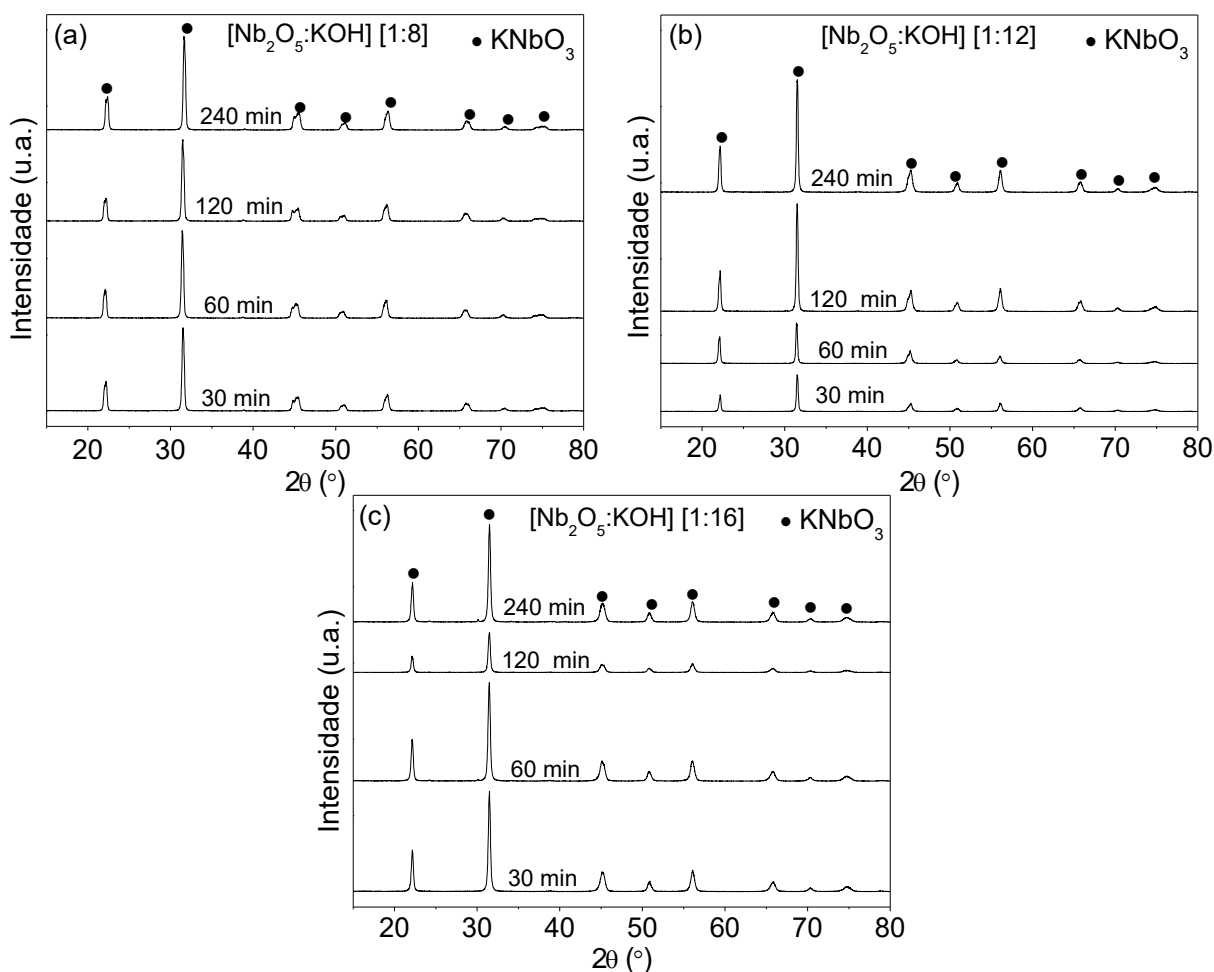


Figura 6.2. Evolução da cristalinidade do  $\text{KNbO}_3$  sub-estequiométrico nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5]:\text{KOH}$ : (a) [1:8], (b) [1:12] e (c) [1:16] em diferentes tempos de síntese: 30, 60, 120 e 240 min.

A Figura 6.3 apresenta os espectros Raman do  $\text{KNbO}_3$  para os diferentes tempos de síntese 30 min, 60 min, 120 min, 240 min nas razões molares (a) [1:8]; (b) [1:12]; (c) [1:16]. Em todos os casos, é possível identificar espectros de bandas características do  $\text{KNbO}_3$  na simetria ortorrômbica[57]. Trabalhos reportados na literatura[42] confirmam que a banda localizada em  $191\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos modos de vibração interna do octaedro  $\text{NbO}_6$ , enquanto que a banda em  $280\text{ cm}^{-1}$  indica um modo de dobramento. As bandas localizadas em  $532\text{ cm}^{-1}$  e  $592\text{ cm}^{-1}$  por sua vez correspondem a modos de alongamento, enquanto a banda em  $830\text{ cm}^{-1}$  resulta da combinação da banda em  $532$  e  $592\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $246$ ,  $570$  e  $832\text{ cm}^{-1}$  indicam que o  $\text{KNbO}_3$  apresenta uma estrutura ortorrômbica[58].

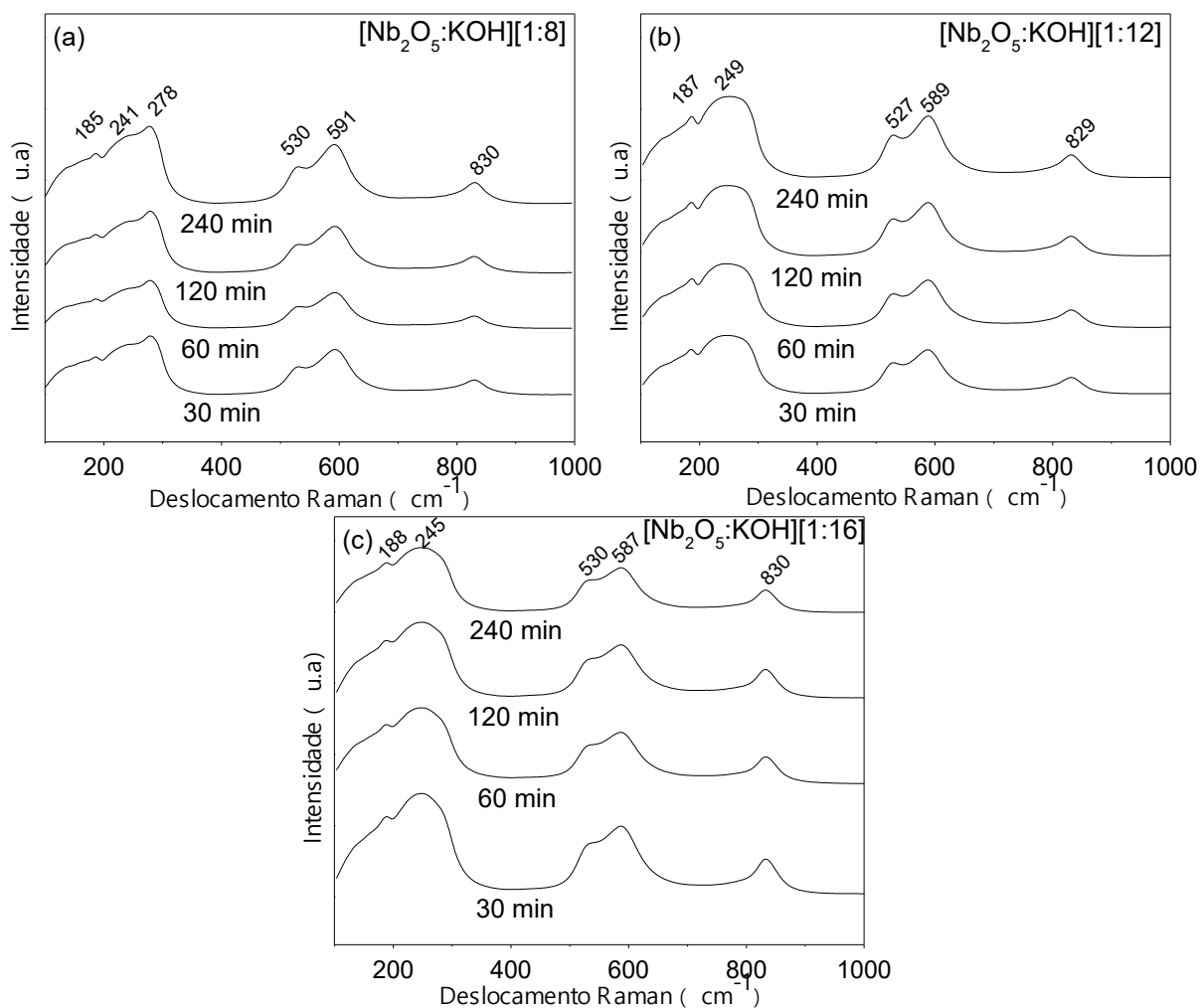


Figura 6.3. Espectros Raman do  $\text{KNbO}_3$  sintetizados via método hidrotermal assistido por microondas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ : (a) [1:8]; (b) [1:12]; (c) [1:16] para os diferentes tempos de síntese: 30 min, 60 min, 120 min, 240 min.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DO $\text{KNbO}_3$ OBTIDO

### 6.2.1 Análises térmicas

A Figura 6.4 mostra as análises de ATG (a) e DSC (b) das amostras de  $\text{KNbO}_3$  sintetizadas pela síntese hidrotermal assistida por microondas nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  [1:8], [1:12], [1:16] durante 30 min. Um comportamento muito similar é observado para as 3 amostras. As curvas de ATG indicam uma perda em massa de apenas 5%, o que demonstra a estabilidade térmica do  $\text{KNbO}_3$  sintetizado nas diferentes razões molares.

Pela curva de DSC, é possível verificar um evento endotérmico na temperatura de 890°C referente à fusão do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [169]. Além disso, na curva de DSC é possível observar um segundo evento endotérmico a 1065°C que corresponde a fusão da fase cristalina  $\text{KNbO}_3$  [170]. Nenhum evento correspondente à transformação de fase pode ser verificado.

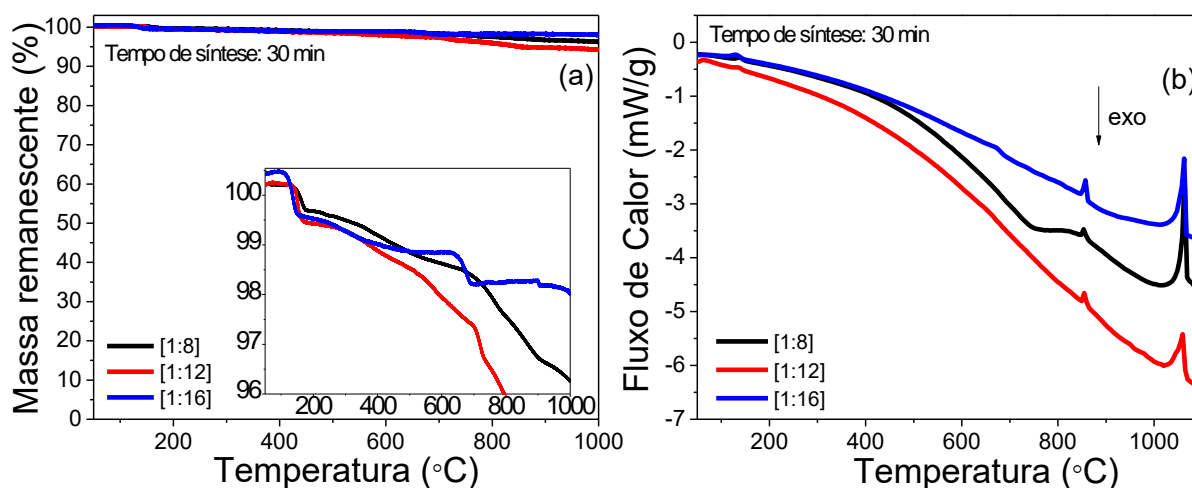


Figura 6.4. (a) Curvas de análise termogravimétrica (ATG) e (b) Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do  $\text{KNbO}_3$  obtido com as razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12] e [1:16], em 30 minutos de síntese hidrotermal assistido por microondas.

## 6.2.2 Caracterização morfológica

A morfologia dos pós de  $\text{KNbO}_3$  sintetizados com diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  e tempos de síntese são apresentados na Figura 6.5. A partir da variação da razão molar dos precursores e dos tempos de síntese utilizados para a obtenção dos pós de  $\text{KNbO}_3$ , foi possível observar a formação de diferentes morfologias.

Para a razão molar [1:8], partículas na forma de “torres” de  $\text{KNbO}_3$  são obtidas como se observa nas Figuras 6.5 (a-d). Este fato pode estar associado a uma razão molar não-estequiométrica com maior proporção de íons  $\text{KOH}$ , o que aumenta a velocidade de reação para o processo de nucleação e crescimento das partículas de  $\text{KNbO}_3$  em uma direção específica. Trabalhos recentes, em que é sintetizado  $\text{KNbO}_3$  por processo hidrotermal convencional durante 12 h a 200 °C, reportaram a formação de  $\text{KNbO}_3$  com uma morfologia de “nanotorres” quando do acréscimo da razão molar

de KOH no sistema. Aqui, “nanotorres” foram consideradas o conjunto de pequenas partículas no formato de cubos empilhadas em diferentes tamanhos[37].

Por outro lado, com o aumento da razão molar para [1:12], pode-se observar na Figura 6.5 (e-h) a formação de cubos muito nítidos de  $\text{KNbO}_3$ . A formação destes cubos está de acordo com a teoria de maturação de Ostwald (*ripening*) em que partículas maiores crescem à custa de partículas menores. As partículas grandes apresentam uma relação superfície/volume que corresponde a uma energia livre de superfície inferior à energia das partículas pequenas e, à medida que o sistema tenta reduzir sua energia total, os íons na superfície das partículas menores (altamente energéticas) tendem a se difundir através da solução e se depositam na superfície de partículas maiores [171][172].

Com o acréscimo da razão molar para [1:16], comparando as razões molares [1:8] e [1:12], observou-se a formação de novas partículas com geometria cúbica dispostas sobre a superfície de partículas cúbicas maiores, conforme destacado na Figura 6.5 (i-m). Este fato pode ser relacionado à maior energia livre superficial, que favorece à orientação e o crescimento de novos cristais de  $\text{KNbO}_3$ . Em particular, para a razão molar [1:16], o aumento da disponibilidade de  $\text{K}^+$  e  $\text{OH}^-$  somado ao efeito da irradiação por microondas, promove um aumento na taxa de nucleação em relação ao crescimento dos cristais. Como a nucleação é mais rápida que o crescimento dos cristais, estes apresentam um tamanho final menor[171] (maior número de cristais menores).

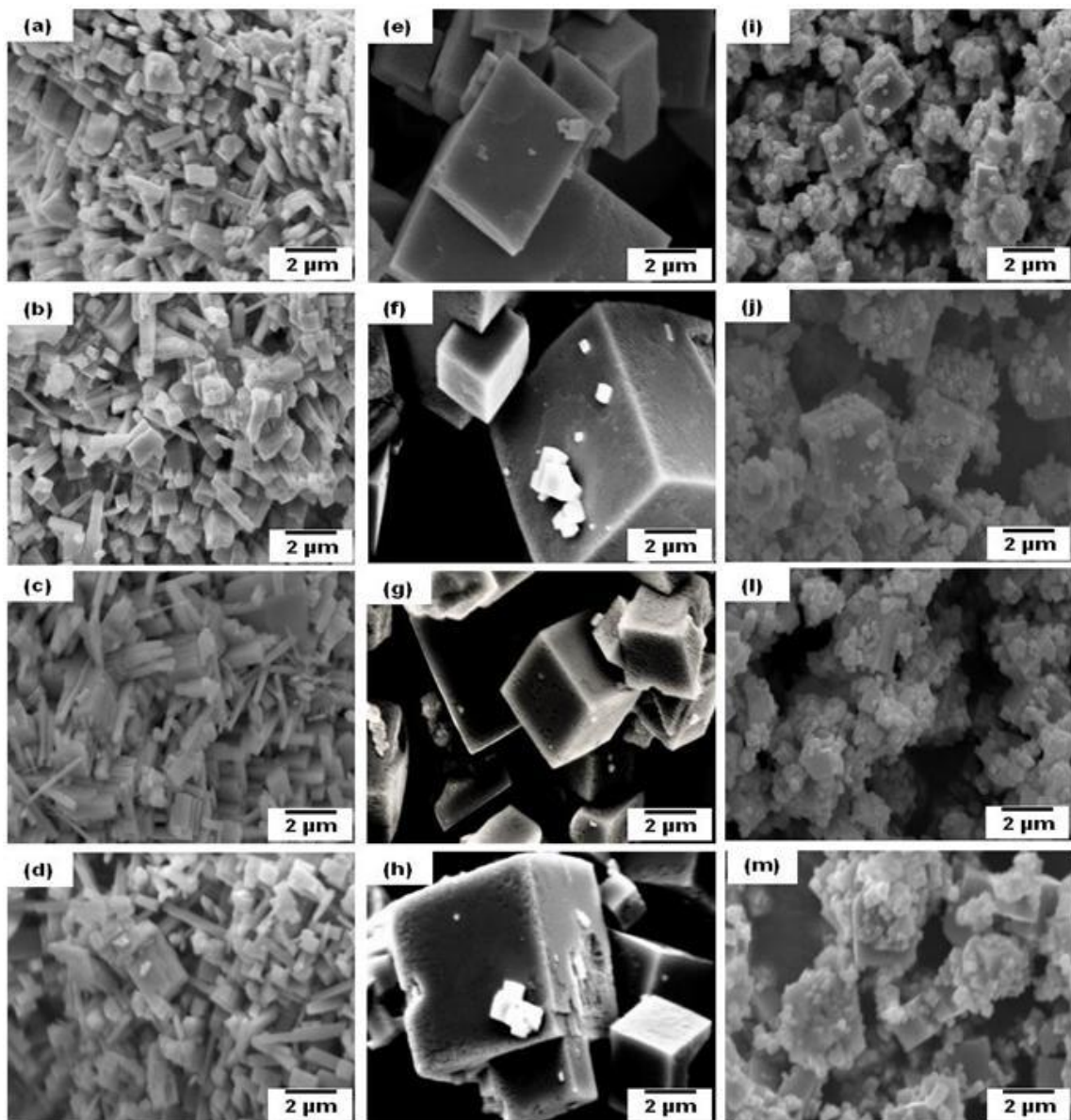


Figura 6.5. Imagens por MEV da morfologia dos pós de  $\text{KNbO}_3$  sintetizados via método hidrotermal assistido por microondas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  em diferentes tempos e  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de: [1:8] (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min, (d) 240 min; [1:12] (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 120 min, (h) 240 min; [1:16] (i) 30 min, (j) 60 min, (l) 120 min e (m) 240 min.

### 6.2.3 Tamanho de partícula

A Figura 6.6 ilustra as curvas de distribuição dos tamanhos de partícula das amostras de  $\text{KNbO}_3$  sintetizadas pela síntese hidrotermal assistida por microondas nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12], [1:16] durante 30 min. Neste caso, considera-se como sendo partícula um aglomerado de cristalitos (partículas primárias)[173].

É possível observar pela análise da Figura 6.6 uma distribuição normal de tamanho de partícula para a razão molar [1:8] e uma distribuição bimodal para as razões molares [1:12] e [1:16]. Estes resultados estão em acordo com as morfologias obtidas por MEV (Figura 5.4). Morfologia de “torres” para o  $\text{KNbO}_3$  obtido com razão molar [1:8] e, portanto, um maior tamanho de partícula (máximo volume em torno de  $32 \mu\text{m}$ ) “Cubos” de maiores dimensões para a razão molar [1:12] com tamanho de partícula (máximos volumes entre  $1,47$  e  $6,56 \mu\text{m}$ ) e “cubos” de dois diferentes tamanhos (máximos volumes entre  $0,29$  e  $2,14 \mu\text{m}$ ) para o  $\text{KNbO}_3$  sintetizado na razão molar [1:16].

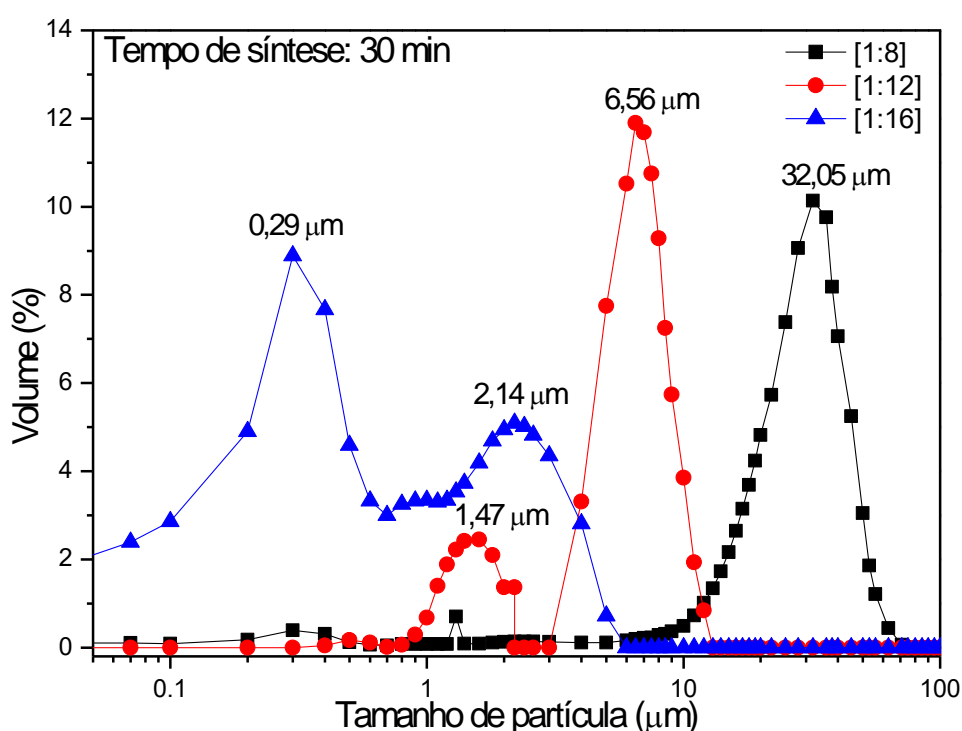


Figura 6.6. Distribuição do tamanho de partícula de  $\text{KNbO}_3$  obtido com diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12] e [1:16], sintetizados a  $200^\circ\text{C}$  durante um período de 30 minutos. Os picos estão identificados, para cada amostra, pelo valor correspondente do tamanho das partículas.

#### 6.2.4 Área superficial (BET)

A Figura 6.7 mostra a área superficial das amostras de  $\text{KNbO}_3$  obtidas pela síntese hidrotermal assistida por microondas nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12], [1:16] em diferentes tempos de síntese. De acordo com estes resultados, as amostras com uma razão molar [1:16] apresentaram uma maior área superficial ( $5,8 - 6,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) se comparadas com as razões molares [1:8] ( $4,4 - 4,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e [1:12]

(1,7 – 3,1 m<sup>2</sup>/g). Estes resultados estão em bom acordo com a análise do tamanho de partícula, mostrados na Figura 6.6. É importante ressaltar que as áreas superficiais das amostras preparadas são ligeiramente superiores ao KNbO<sub>3</sub> comercial, que apresenta área superficial de 0,5 m<sup>2</sup>/g (Puratronic, 99.999%, Alfa Aesar)[174].

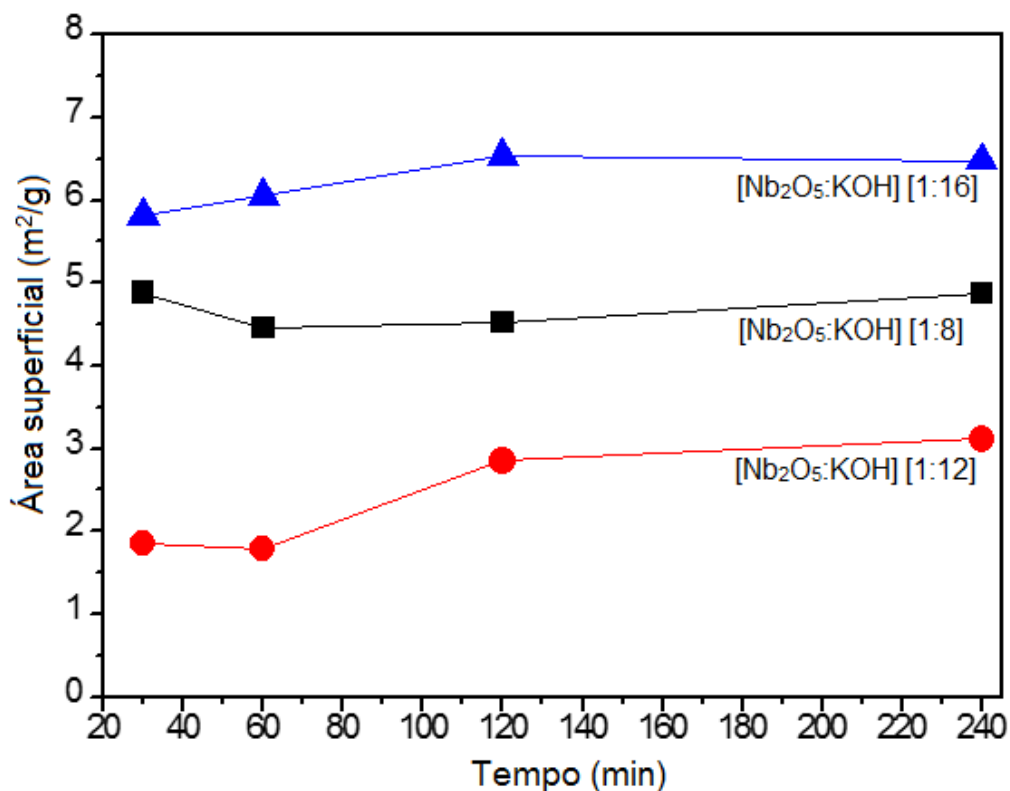


Figura 6.7. Área superficial do KNbO<sub>3</sub> obtido a razões molares [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:KOH] de [1:8], [1:12] e [1:16], sintetizadas a 200°C, durante 30 min, 60 min, 120 min e 240 min.

A Tabela 6.1 apresenta os valores reportados na literatura para a área superficial (em m<sup>2</sup>/g) do KNbO<sub>3</sub> sintetizado por diferentes métodos.

Pode-se observar pela Tabela 6.1 que KNbO<sub>3</sub> sintetizado pela reação de estado sólido apresenta área superficial ligeiramente superior à obtida neste trabalho. Todavia, vale salientar que este método de síntese utiliza altas temperaturas e muitas vezes longos tempos de moagem e/ou tratamento térmico. Já o KNbO<sub>3</sub> obtido por síntese química mostra área superficial de 1,78 m<sup>2</sup>/g, inferior às obtidas neste trabalho. Para o KNbO<sub>3</sub> produzido por síntese hidrotermal, os valores de área superficial reportados na literatura variam na faixa de 0,83 a 3,92 m<sup>2</sup>/g. Esses valores

são inferiores aos valores obtidos neste trabalho, o que demonstra que a síntese hidrotermal assistida por microondas concorre para uma maior área superficial.

Tabela 6.1. Área superficial do  $\text{KNbO}_3$  obtido por diferentes métodos de síntese

<b>Tipo de Síntese</b>	<b>Morfologia</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Referência</b>	
<b>Hidrotermal</b>	Microcubos	1,42 (ortorrômbo)	[175]	
		0,68 (tetragonal)		
		3,9 (cúbico)		
<b>Hidrotermal</b>	<i>Nanobastões</i>	3,92	[46]	
<b>Hidrotermal</b>	<i>Nanocubos e Nanobastões</i>	2,15	[57]	
		<i>Microcubos</i>		0,47
		<i>Nanocubos</i>		3,81
<b>Hidrotermal</b>	<i>Nanocubos</i>	1,95	[37]	
		<i>Nanotorres</i>		1,12
		<i>Nanobastões</i>		0,83
<b>Reação estado sólido</b>	KNbO <sub>3</sub> – tratado termicamente: 600 °C/4 horas 1000 °C/4 horas	7,64	[176]	
<b>Síntese química</b>	KNbO <sub>3</sub> – tratado termicamente a 900 °C	1,78	[177]	

### 6.2.5 Tamanho de cristalito

O tamanho médio de cristalito calculado pela equação de *Scherrer* dos pós de  $\text{KNbO}_3$  sintetizados com diferentes razões molares ( $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  [1:8], [1:12] e [1:16]) e tempos de síntese de 30 min a 240 min, é apresentado na Figura 6.8. Para a razão molar [1:8], pode-se observar que aumenta o tamanho de cristalito com o tempo de síntese. Os valores encontrados variaram na faixa de 33 a 46 nm.

Quando aumentada a razão molar, passando para [1:12], houve um aumento no tamanho médio no tamanho de cristalito, se comparado com a razão molar [1:8]. Os valores encontrados variaram na faixa de 46 a 47 nm. A partir do incremento na razão molar de  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ , houve diminuição do tamanho médio de cristalito (entre 33 a 35 nm), se comparado às razões molares de [1:8] e [1:12]. Essa diminuição no tamanho de cristalito está associada possivelmente à formação de novos cristalitos de  $\text{KNbO}_3$  na razão molar [1:16].



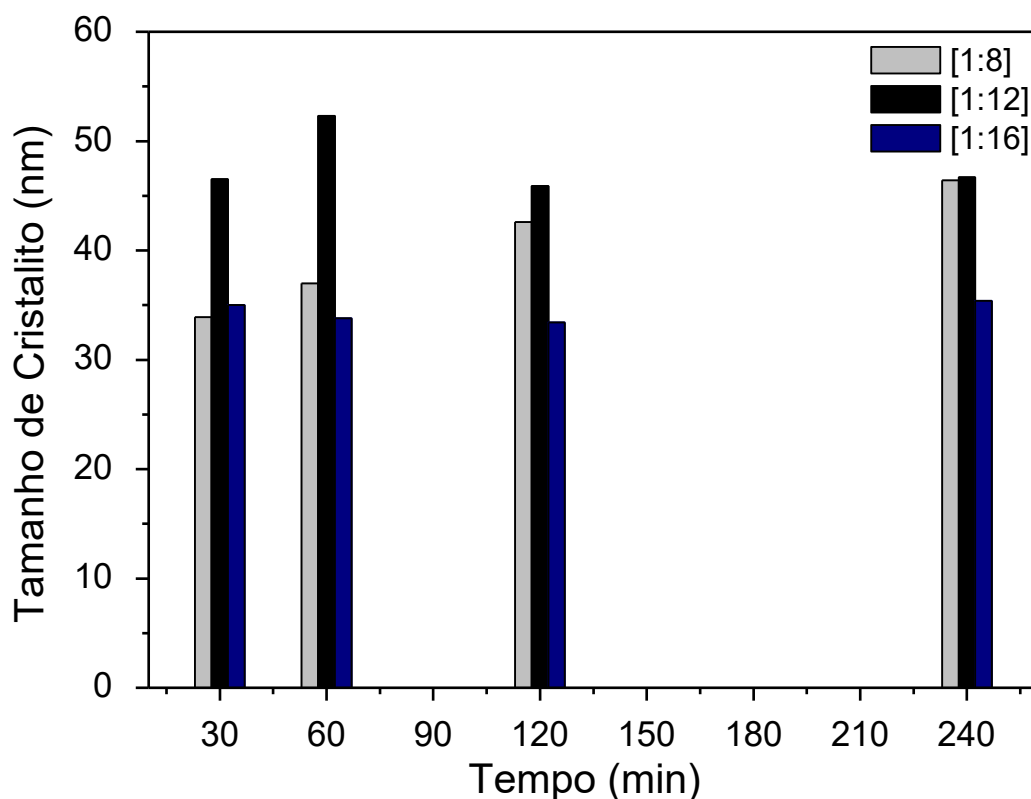


Figura 6.8. Tamanho dos cristalitos de  $\text{KNbO}_3$  (calculados pelo método de *Scherrer* a partir da análise de espalhamento de raios X) para as amostras estudadas neste trabalho, com tempos de síntese de 30, 60, 120 e 240 min nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12], [1:16].

A Figura 6.9 apresenta as imagens de MET dos pós de  $\text{KNbO}_3$  sintetizados a diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ . Pode-se verificar que para a razão molar [1:8] em (a) 30 min e (d) 240 min houve a formação de uma microestrutura na forma de torre com diferentes tamanhos de cristalito. Ressalta-se ainda que o maior tempo de síntese favoreceu o crescimento ordenado da estrutura de  $\text{KNbO}_3$ .

Com o acréscimo na concentração de KOH, razão molar [1:12], pode se observar o crescimento não uniforme na forma de cubos com faces bem definidas. Salienta-se também que, além disso, o tempo de síntese favorece um aumento da cristalinidade do material como se observa nas análises de DRX, conforme a Figura 6.2. b.

A síntese de  $\text{KNbO}_3$  com a razão molar [1:16] promoveu o crescimento de cristais com outra morfologia, presente em ambos os tempos de síntese (30 e 240 min) analisados. É possível perceber grandes aglomerados de  $\text{KNbO}_3$  compostos por cristalitos menores na forma de nanocubos, conforme a Figura 6.9 (c). Os tamanhos

dos cristalitos observados para as imagens de MET estão de acordo com os calculados pela equação de *Scherrer*.

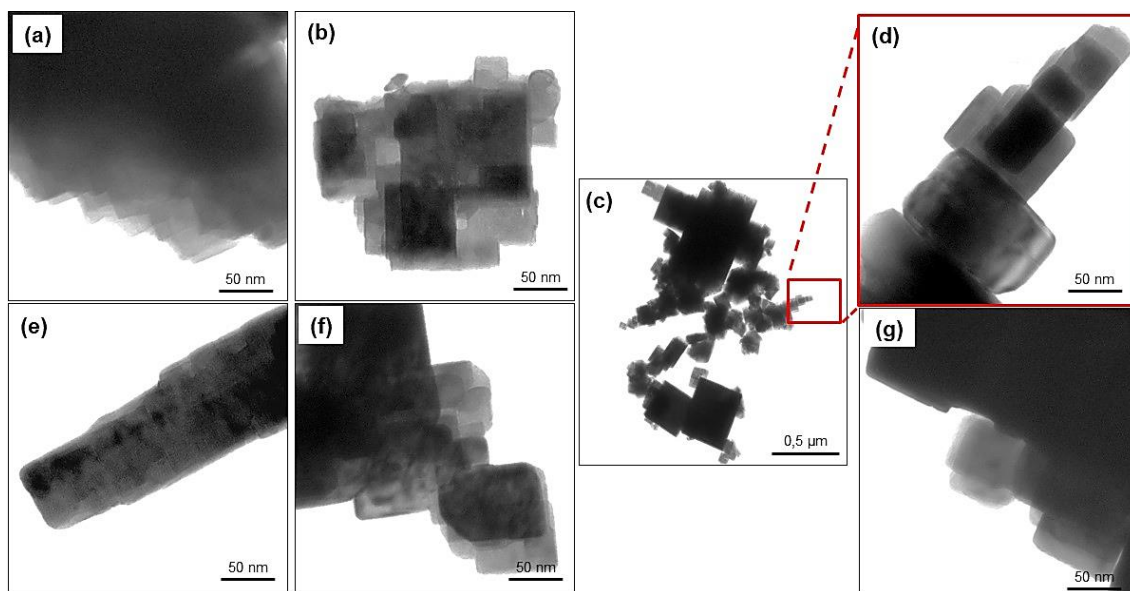


Figura 6.9. Imagens por MET do  $\text{KNbO}_3$ , sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , a diferentes tempos e razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de : [1:8] (a) 30 min (e) 240 min; [1:12] (b) 30 min (f) 240 min; [1:16] (c) e (d) 30 min (g) 240 min.

Para o  $\text{KNbO}_3$  obtido neste trabalho com a razão molar de [1:16] em 30 minutos de síntese, foi determinada a distância interplanar e composição química dos nanocubos de  $\text{KNbO}_3$  a partir das imagens de HRTEM, conforme foi detalhado na Figura 6.10. As imagens indicam que a distância interplanar é de aproximadamente 0,4 nm, o que corresponde à distância do plano vizinho (110) na estrutura ortorrômbica do  $\text{KNbO}_3$  (JCPDS 01-071-0946, grupo espacial  $\text{Amm}2$ ). A partir da Figura 6.10 (c), é possível observar que a composição química dos cristalitos de  $\text{KNbO}_3$  é formada por nióbio (~ 2,1 keV), potássio (~ 3,3 keV) e oxigênio (~ 0,5 keV). Esta observação vai novamente ao encontro dos resultados reportados pela análise de DRX, apresentado na Figura 6.2.

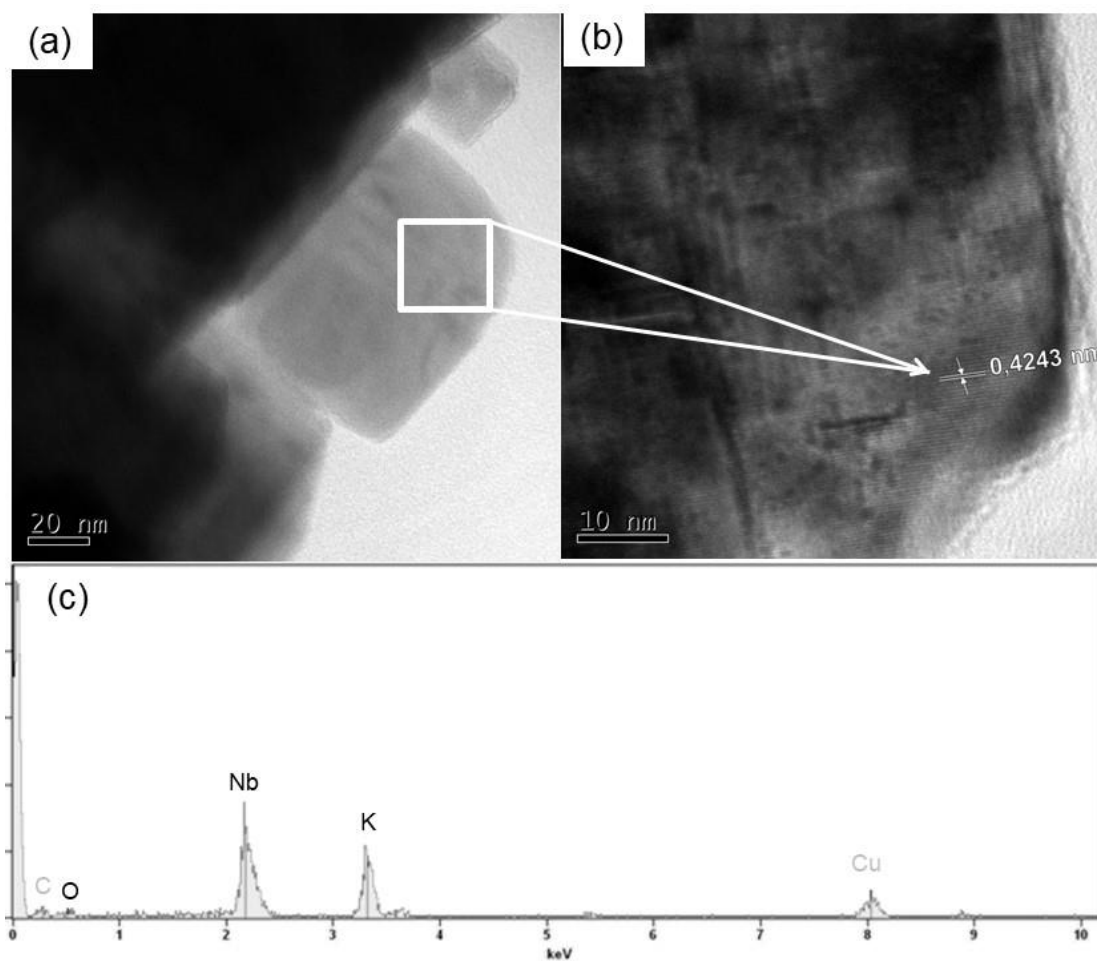


Figura 6.10. (a) Análise por MET dos nanocubos de KNbO<sub>3</sub>, obtidos com razão molar [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:KOH] [1:16] em 30 minutos de síntese hidrotermal assistido por microondas; (b) determinação da distância interplanar dos nanocubos de KNbO<sub>3</sub>; (c) análise de EDS das nanopartículas de KNbO<sub>3</sub>.

### 6.2.6 Potencial zeta

A Figura 6.11 apresenta a variação do potencial zeta (PZ) em função do pH da solução para o KNbO<sub>3</sub> obtido com diferentes razões molares [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:KOH] por síntese hidrotermal assistida por microondas. O valor encontrado para o ponto de carga zero (PCZ) variou em uma faixa de pH de 2,5 a 3,5. Nesta faixa há pouca repulsão eletrostática para impedir uma maior aproximação das partículas. Para valores de pH maiores que 3,5, observou-se que o potencial zeta aumenta continuamente até o pH 7, mantendo-se praticamente constante até o valor limite medido a pH 12.

A determinação do potencial zeta é fundamental para o entendimento da estabilidade das partículas de KNbO<sub>3</sub> preparados em diferentes razões molares quando em contato com um líquido polar. É necessário conhecer o ponto de carga

zero (PCZ) das partículas, que é o ponto que equivale à neutralização das cargas positivas e negativas. Além disso, para que ocorra a dispersão do material preparado em meio líquido, é necessário que as forças de repulsão entre as partículas superem as forças de atração.

De acordo com a literatura, suspensões podem ser consideradas estáveis quando o PZ está acima de 30 mV (positivo ou negativo)[178]. O alto valor de potencial zeta (> - 40 mV) acima de pH 7 indica elevada estabilidade das partículas de  $\text{KNbO}_3$  quando em suspensão. Para estes valores de pH, as partículas carregadas se repelem e essa força supera a tendência natural à agregação.

Apesar das partículas de  $\text{KNbO}_3$  possuírem comportamento semelhante para seus PZ, algumas diferenças importantes podem ser observadas. Para a razão molar [1:8], acima de pH 7, o PZ variou na faixa de - 30 a - 40 mV. Uma variação bem similar pode ser observada para as partículas obtidas na síntese com razão molar [1:12]. Por outro lado, as partículas sintetizadas com razão molar [1:16] apresentaram maior variação do potencial zeta nesta faixa de estabilidade, ou seja, de - 59 a - 40 mV. Este comportamento está provavelmente associado ao menor tamanho e maior área superficial destas partículas, que aumenta a área disponível para a possível protonação dos grupos hidroxila de superfície[179].

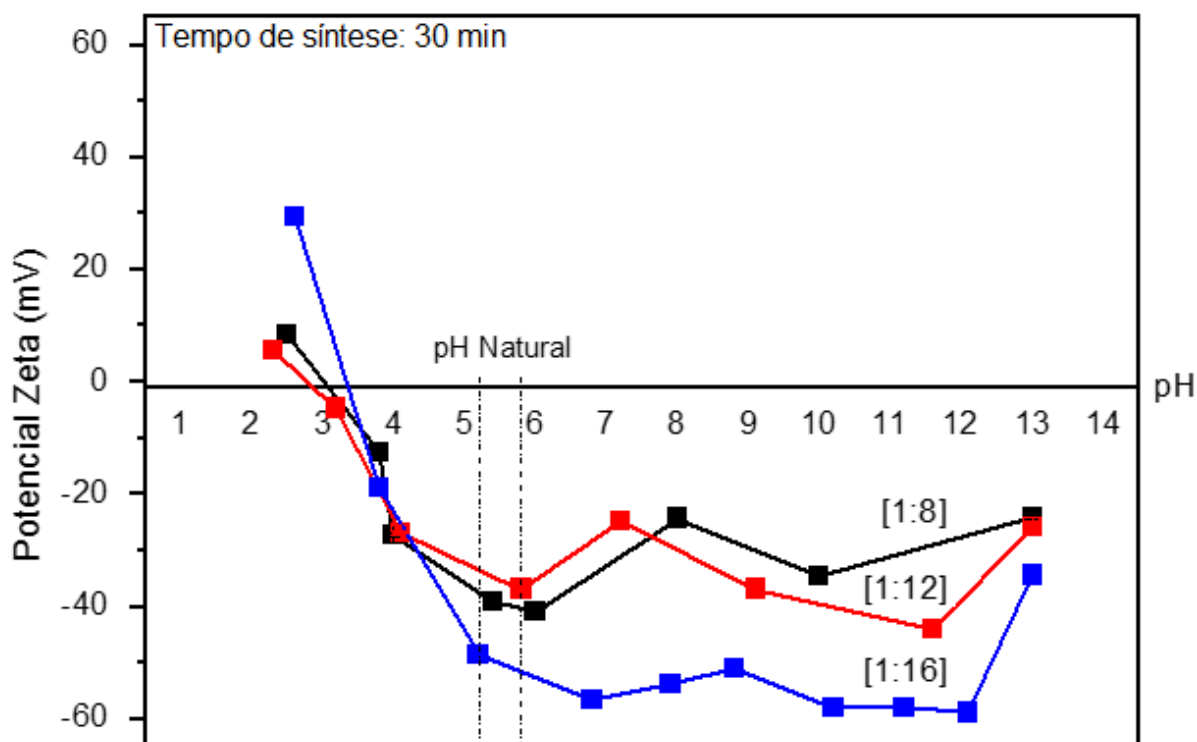


Figura 6.11. Potencial Zeta do  $\text{KNbO}_3$ , obtido com diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12] e [1:16], sintetizado a  $200^\circ\text{C}$  durante um período de 30 minutos.

## 6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

### 6.3.1 *Band gap* (largura da banda proibida)

As energias do *band gap* (largura da banda proibida,  $E_g$ ) das amostras sintetizadas a  $200^\circ\text{C}$  em diferentes tempos de síntese, e nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12] e [1:16] são ilustrados na Figura 6.12 e Tabela 6.2. É possível observar que o *band gap* dos pós sintetizados apresentaram valores entre 3,14 eV e 3,38 eV. Para a razão molar [1:8], foi possível observar pequena variação ao longo do tempo de síntese. Para o  $\text{KNbO}_3$  obtido com a razão molar [1:12], observou-se um aumento no valor do *band gap*, se comparado ao obtido com a razão molar [1:8]. Os valores encontrados variaram na faixa de 3,20 eV a 3,21 eV, respectivamente. Quando aumentada a razão molar para [1:16], observou-se um aumento no valor do *band gap* do  $\text{KNbO}_3$  obtido, em relação aos obtidos com as razões molares [1:8] e [1:12]. Os valores encontrados variaram na faixa 3,36 eV a 3,37 eV.

Os maiores valores de *band gap* para a razão molar [1:16] podem estar relacionados ao menor número de defeitos na estrutura cristalina, como detalhado na Figura 6.12. A menor densidade de defeitos diminui a perda de energia absorvida via processos radiativos. Por outro lado, as razões molares [1: 8] e [1:12] apresentaram valores de *band gap* mais baixos, o que pode estar relacionado ao maior número de defeitos na estrutura cristalina, conforme apresentado nos resultados de fotoluminescência (Figura 6.13).

Alguns autores reportam que esse aumento do *band gap* das partículas de  $\text{KNbO}_3$  pode estar relacionado à diminuição do tamanho do cristalito, devido principalmente aos efeitos de confinamento quântico[46][180][181]. Os resultados ilustram, assim, que os pós sintetizados de  $\text{KNbO}_3$  apresentaram um valor do *band gap* similar aos encontrados na literatura[46][42][154]. Além disso, os valores são próximos aos de  $\text{TiO}_2$  (*band gap* entre 3,0 e 3,2 eV), composto este utilizado em processos envolvendo fotodegradação[182][183]. Estes valores indicam um potencial

de aplicação do  $\text{KNbO}_3$  em tratamento de efluentes que possuam compostos orgânicos susceptíveis à fotodegradação, por exemplo.

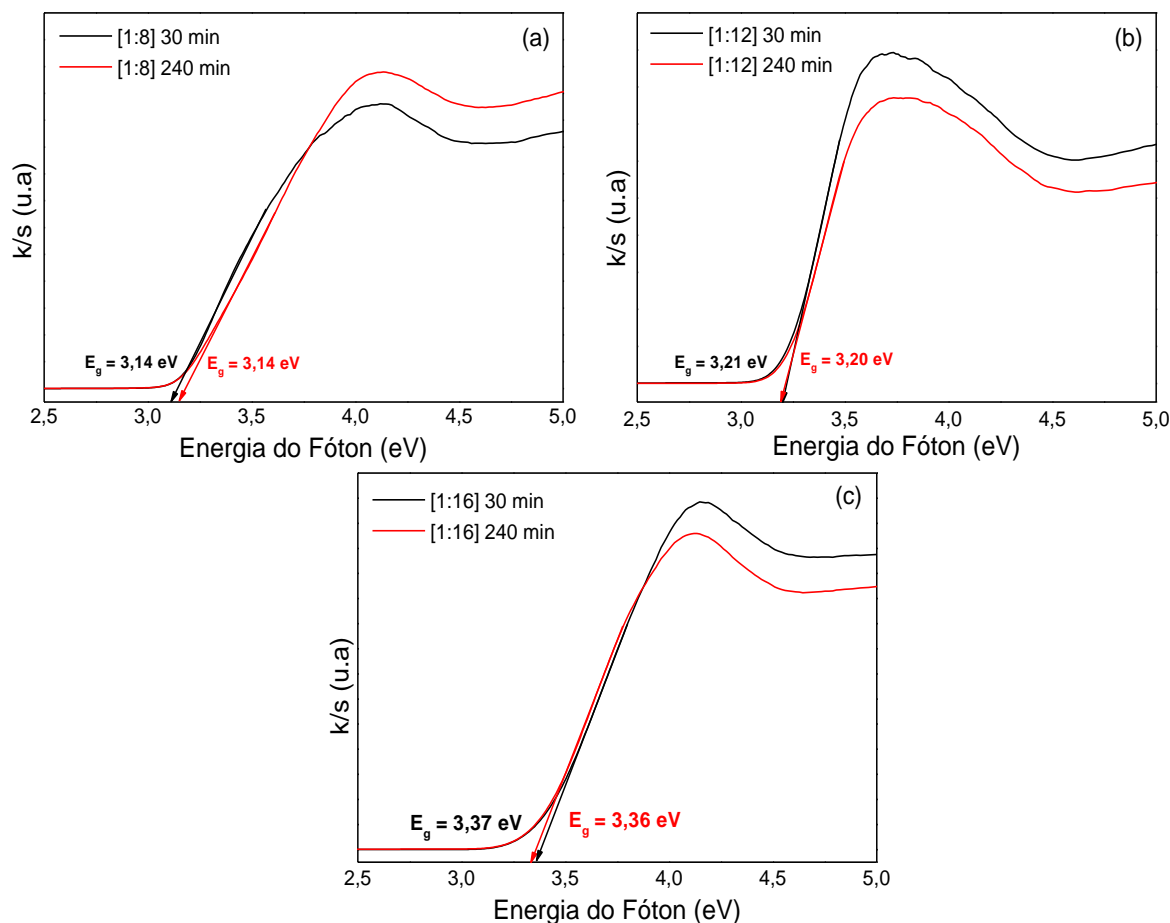


Figura 6.12. Espectros de refletância difusa para determinação da energia de *band gap* do  $\text{KNbO}_3$ , obtido com diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de (a) [1:8], (b) [1:12] e (c) [1:16], sintetizado a  $200^\circ\text{C}$  durante um período de 30 e 240 minutos.

Tabela 6.2. Valores de *band gap* (eV) do  $\text{KNbO}_3$  sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a  $200^\circ\text{C}$  para os diferentes tempos de síntese 30 min, 60 min, 120 min, 240 min nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12], [1:16].

Tempo de síntese (min)	<i>Band gap</i> (eV)		
	[1:8]	[1:12]	[1:16]
30	$3,14 \pm 0,50$	$3,21 \pm 1,03$	$3,37 \pm 0,30$

<b>60</b>	3,15 ±0,26	3,20 ±0,71	3,35 ±0,25
<b>120</b>	3,16 ±0,27	3,23 ±0,84	3,38 ±0,49
<b>240</b>	3,15 ±0,01	3,20 ±0,87	3,36 ±0,29

### 6.3.2 Fotoluminescência

A Figura 6.13 ilustra os espectros de emissão das amostras de  $\text{KNbO}_3$  sintetizadas em diferentes razões molares durante 30 minutos. Duas bandas de emissão podem ser observadas nas três amostras, a aproximadamente 425 e 470 nm. Apesar de não ser a amostra mais absorvente neste comprimento de onda de excitação, a amostra de  $\text{KNbO}_3$  [1:8] apresenta a maior emissão de energia na forma de fótons. Tal fenômeno indica que esta amostra não é a mais eficiente na conversão bem-sucedida dos fótons em energia química útil. Uma maior concentração de defeitos poderia estar relacionada a essa maior emissão de luz; devido à falta de transições adequadas nesta região, a emissão de luz no  $\text{KNbO}_3$  é geralmente associada a defeitos (centros de cores)[184]. Por outro lado, os resultados para [1:12] e [1:16] mostram baixas intensidades de emissão, embora a última tenha a menor refletância na região de excitação (Figura 6.12).

Com base nos espectros de refletância e emissão, a amostra [1:16] mostra melhor separação de elétrons-buracos. A baixa emissão, acoplada à maior absorção de fótons, indica que o par de elétrons-buracos não é diretamente aniquilado, com a consequente emissão de luz. Portanto, essa amostra é provavelmente a mais eficiente na conversão dos fótons UV em portadores de carga efetivos, que poderiam, por sua vez, ser usados na degradação bem-sucedida de poluentes orgânicos, por exemplo.

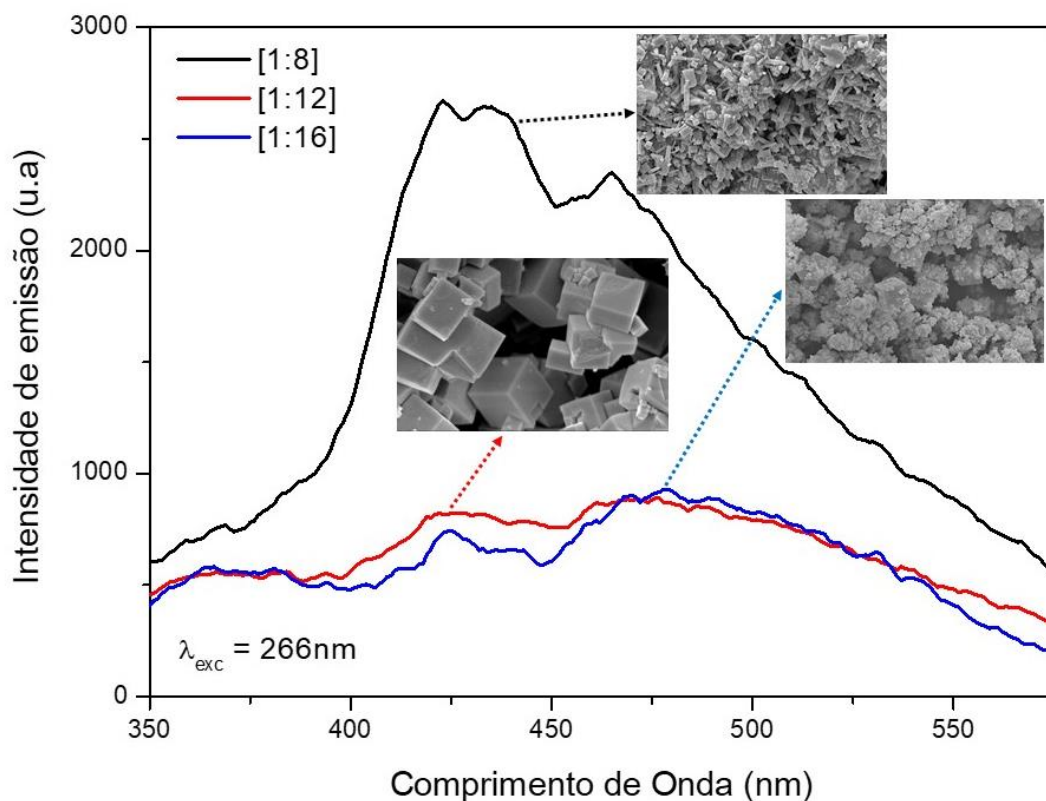


Figura 6.13. Espectros de fotoluminescência das amostras de  $\text{KNbO}_3$  sintetizadas a  $200^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

### 6.3.3 Constante Dielétrica

As Figura 6.14 e 6.15 apresentam os valores da constante dielétrica e perda ( $\text{G}\Omega$ ), respectivamente, em função do tempo de síntese das razões molares [1:8], [1:12] e [1:16]. De modo a obter valores prévios, inicialmente todas as amostras foram analisadas na frequência de 1000 Hz usando uma ponte de capacitância *AH 2500A Ultra-Precision Capacitance Bridge, Andeen - Hagerling, Inc.*). É possível observar que para razão molar [1:8] os valores da constante dielétrica variaram de 9,6 a 62,1 ( $\pm 3$ ) e perda de 3,9  $\text{M}\Omega$ . Por outro lado, quando aumentada a razão molar para [1:12], observa-se um aumento na constante dielétrica de 319,7 a 473,7 ( $\pm 24$ ) e uma perda de 210  $\text{k}\Omega$ .

A razão molar [1:16] mostra pequena variação nos valores da constante dielétrica, na faixa entre 10,1 a 13 ( $\pm 0.7$ ) e perda de 446,6  $\text{M}\Omega$ . Essas variações significativas dos valores de constante dielétrica nesta frequência podem estar associadas à variação do tamanho de cristalito [185][186] (Figura 6.8) causado pelo



aumento da razão molar  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}$ , como observado nas imagens de MET (Figura 6.9) e calculado pela equação de Scherrer (Figura 6.8).

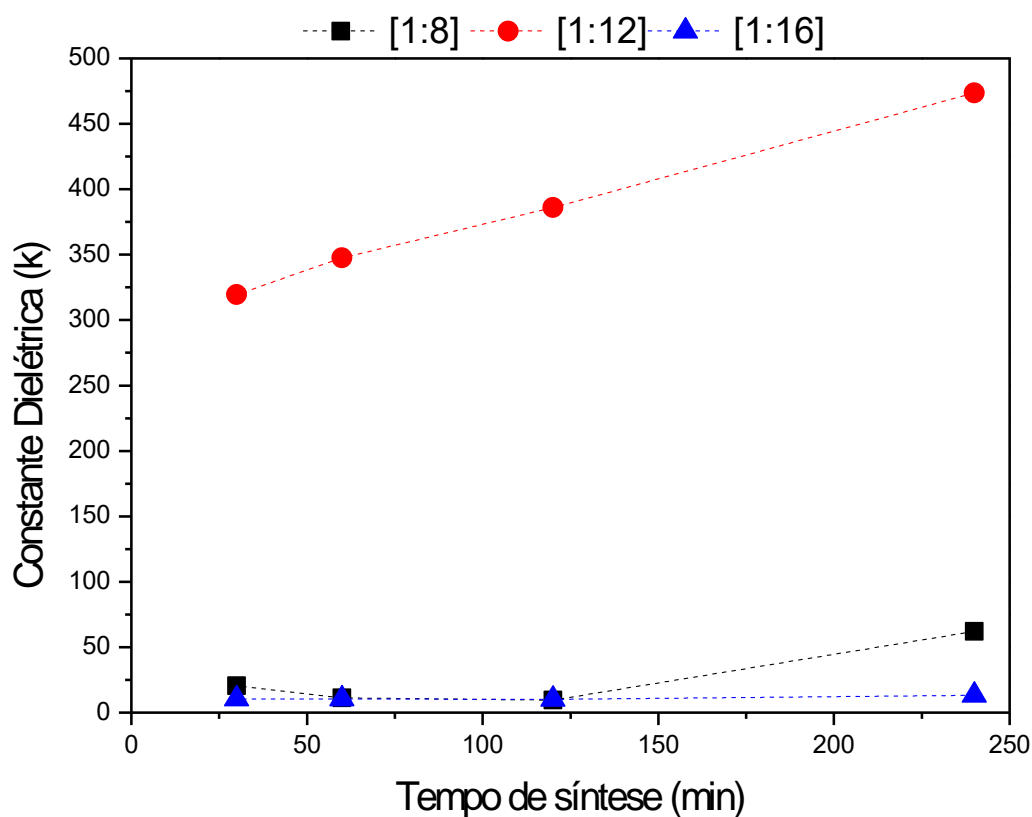


Figura 6.14. Valores de constante dielétrica (k) em função do tempo de síntese para as diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12], [1:16] de  $\text{KNbO}_3$  sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . As linhas são meramente guias visuais e não representam dados experimentais.

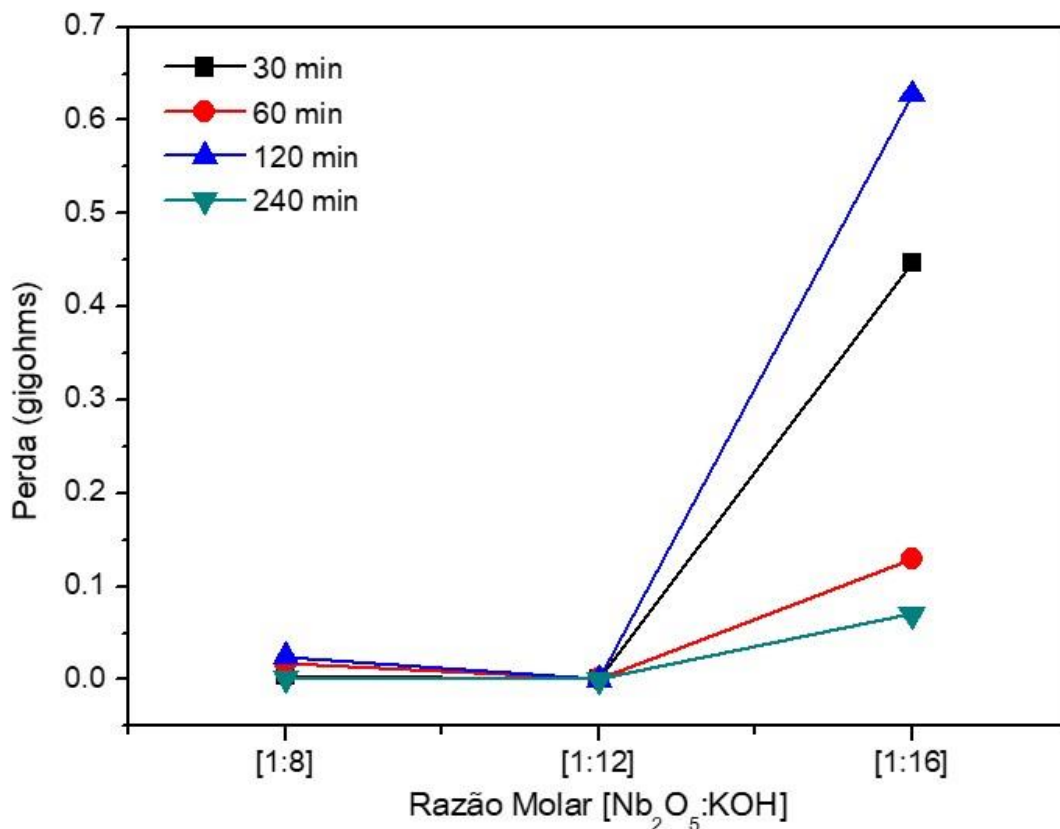


Figura 6.15. Medidas de perda (GΩ) em função das razões molares [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:KOH] de [1:8], [1:12], [1:16] de KNbO<sub>3</sub> sintetizado via método hidrotermal assistido por microondas a 200 °C para os diferentes tempos de síntese. As linhas são meramente guias visuais e não representam dados experimentais.

Explorando o comportamento elétrico do KNbO<sub>3</sub> sintetizado na razão molar [1:8], [1:12] e [1:16] durante 30 e 240 min em função da frequência (Figura 6.16), constata-se que os valores absolutos ( $\epsilon'$ ) apresentam ordens de grandeza semelhantes aos trabalhos reportados na literatura. Podem ser observados altos valores, na faixa de 1000 a 3000, para o KNbO<sub>3</sub> sintetizado nas razões molares [1:8], [1:12] e [1:16]. Por outro lado, em frequências mais altas ( $f > 1$  kHz), os valores são quase constantes para todas as razões molares, não apresentando descontinuidades visíveis.

Para baixas frequências ( $f < 1$  kHz), os altos valores de constante dielétrica estão relacionados à polarização de relaxação (interfacial) que, por sua vez, está relacionada com as interfaces, responsáveis por mostrar resistência aos portadores de cargas que levam à polarização da carga espacial dentro do material[187][188]. Para a faixa de frequência de 10<sup>4</sup> a 10<sup>6</sup> Hz, constata-se uma redução nos valores de constante dielétrica para as três razões molares sintetizadas.

Krad *et. al* (2015)[189] sintetizaram nanoplacas de  $\text{KNbO}_3$  (10 M) a partir do método hidrotermal e avaliaram a propriedade dielétrica em função da frequência. Nesse trabalho, os valores de ( $\epsilon'$ ) diminuíram quando aumentada a frequência (0,2 a 4 kHz). Ao redor de 1 kHz, a constante dielétrica reportada naquele trabalho foi de 540. Os autores citam ainda que nessa faixa de frequência ocorre o fenômeno de relaxação.

Manikandan *et. al* (2015)[190] realizaram um estudo sobre o efeito da dopagem de Mn nas propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas, dielétricas e ferroelétricas do  $\text{KNbO}_3$ . Os valores de constante dielétrica para o  $\text{KNbO}_3$  puro com simetria ortorrômbica ficaram na faixa de 500 (frequência de 1 kHz). Os autores descrevem que os altos valores de constante dielétrica a baixas frequências são atribuídos à contribuição da polarização eletrônica, iônica, dipolar e interfacial.

Esse fenômeno de relaxação em materiais ferroelétricos está relacionado ao atraso na resposta de um grupo de dipolos quando submetidos a um campo elétrico externo periódico. Por exemplo, quando aplicada uma tensão alternada sobre a amostra, os dipolos responsáveis pelo efeito de polarização não são mais capazes de responder às oscilações do campo elétrico (normalmente isto ocorre em altas frequências). Sendo assim, a inversão de campo e a reorientação dos dipolos ficam fora de fase com a excitação, o que resulta em dissipação de energia (Barranco *et. al*, 2010)[191].

Por outro lado, a tangente de perda ( $\tan \delta$ ) apresenta variação para as três razões molares [1:8], [1:12] e [1:16], como pode ser observado na Figura 6.16 (II e VI). Uma maior perda dielétrica, ou seja, uma maior dissipação de energia oriunda da reorientação dos dipolos elétricos, pode ser observada para a razão molar [1:12]. Este fato pode estar relacionado aos maiores tamanhos de cristalito[185][186], como observado nas imagens de MEV (Figura 6.5) e MET (Figura 6.9). Conseqüentemente, os dipolos elétricos não foram mais capazes de seguir as oscilações do campo elétrico ao aumentar a frequência de excitação. Houve, portanto, maior dissipação de energia. Por outro lado, a razão molar [1:16] apresentou menores valores de perda dielétrica, o que sugere que essa razão molar deve apresentar uma menor dependência com a frequência, ou seja, apresenta uma maior capacidade de reorientação dos dipolos frente à excitação periódica. Essa maior capacidade de resposta pode ser convertida em fotocatalise mais efetiva.

O comportamento das razões [1:8] e [1:12], conforme se observa na Figura 6.16, sugere a ocorrência de pelo menos dois processos de polarização observáveis também na razão [1:16]. Pode-se observar que os resultados para a razão molar [1:16], quanto à tangente de perda e suas derivadas, descrevem curvas onde se somam as contribuições das duas outras razões molares. Esta observação deverá ser motivo de análises posteriores a este trabalho, no sentido de melhor entender o comportamento destes materiais e, assim, permitir futuras aplicações.

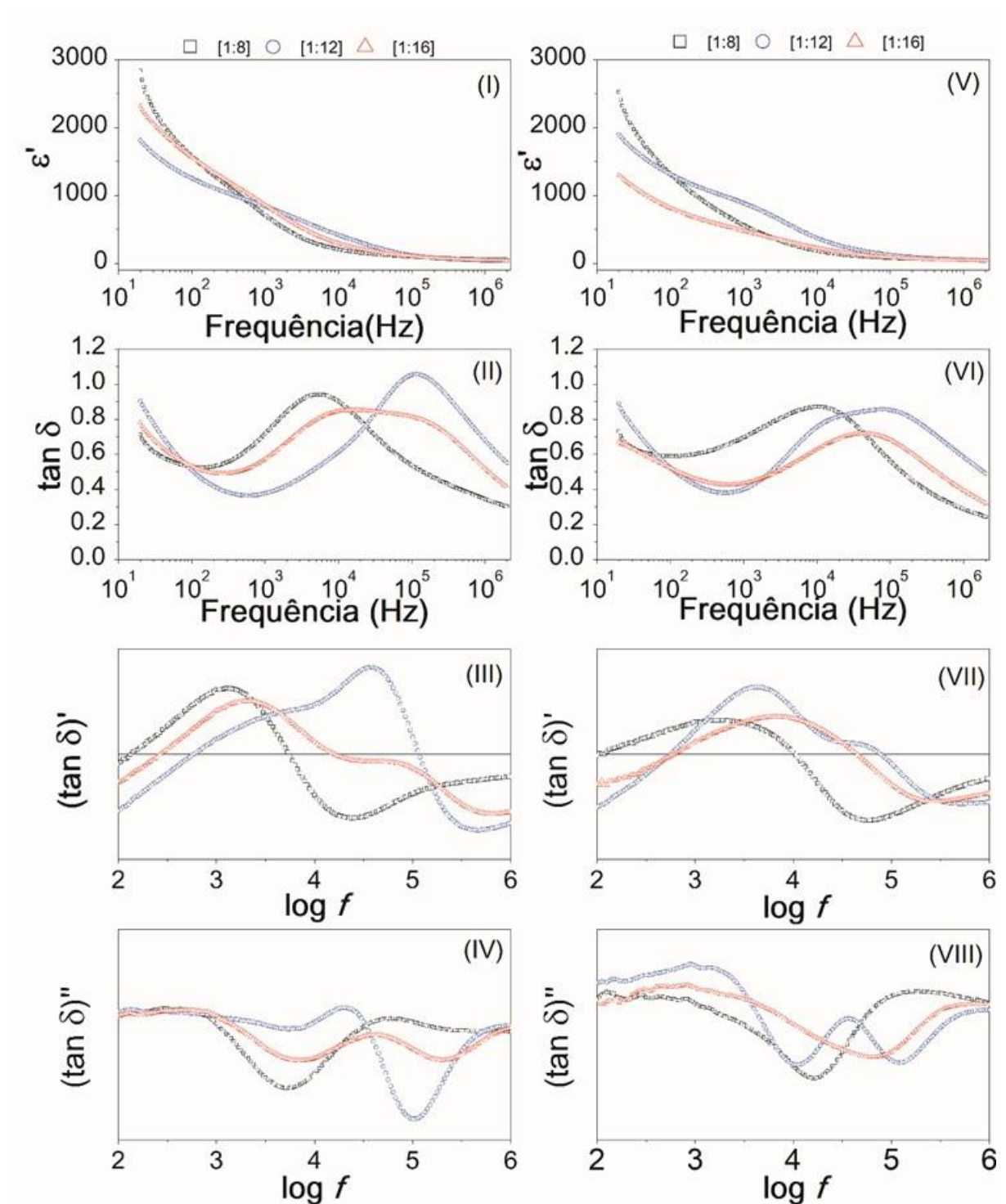


Figura 6.16. Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) (I-V), tangente de perda ( $\tan\delta$ ) (II-VI), derivada de primeira ordem da tangente de perda ( $\tan\delta'$ ) (III-VII), segunda derivada da tangente de perda ( $\tan\delta''$ ) (IV-VIII) para tempos de síntese de 30 e 240 min.

## 6.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A partir da síntese do  $\text{KNbO}_3$  e da possibilidade de se empregar materiais ferroelétricos em processos de fotodegradação, foi avaliada a atividade fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$ , sintetizado nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12] e [1:16].

### 6.4.1 Fotocatálise na degradação do alaranjado metila

Inicialmente, estudos da eficiência fotocatalítica foram realizados variando a concentração do  $\text{KNbO}_3$  sintetizado nas diferentes razões molares a fim de avaliar seu potencial como fotocatalisador para a degradação de alaranjado de metila. A Figura 6.17 apresenta a eficiência fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$  ( $m_{\text{catalisador}}$ : 0,05, 0,1, 0,5 e 1g), sintetizado nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12] e [1:16] com concentração de corante de 20 ppm.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção (0 min) evidenciaram uma redução de aproximadamente 2% da concentração inicial de alaranjado de metila. Para a eficiência fotocatalítica, foi possível verificar um comportamento semelhante de degradação para o  $\text{KNbO}_3$  sintetizado com as três diferentes razões molares, utilizando 0,05, 0,1, 0,5 e 1 g de catalisador. Uma redução na concentração de corante pode ser observada (~ 5 – 10%), principalmente com o aumento da quantidade de catalisador para 1 g, aumentando a tendência de fotodegradação.

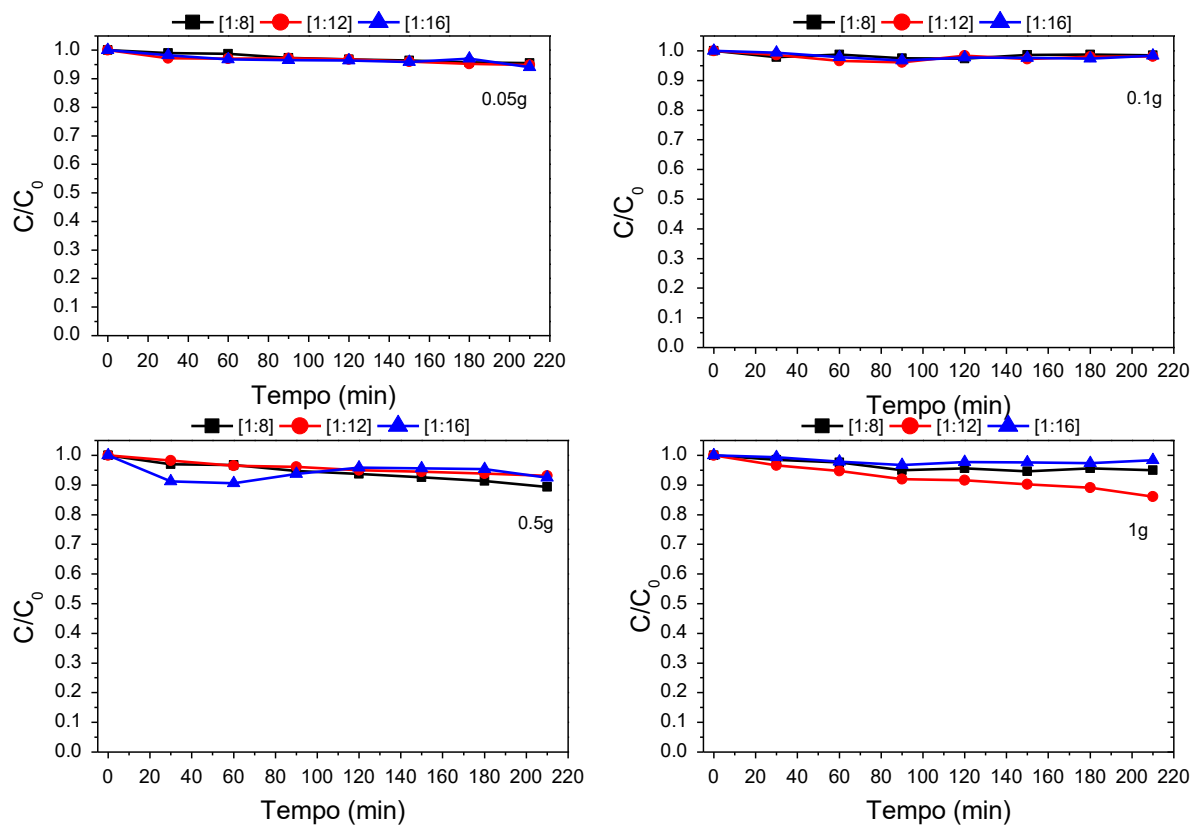


Figura 6.17. Atividade fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$  ( $m_{\text{catalisador}}$ : 0,05, 0,1, 0,5 e 1g) nas diferentes razões molares [1:8], [1:12] e [1:16] com uma concentração de corante de 20 ppm.

As Figuras 6.18 e 6.19 apresentam a eficiência fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$  ( $m_{\text{catalisador}}$ : 1g) sintetizado nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8] (Figura 6.18 (a)), [1:12] (Figura 6.18 (b)) e [1:16] (Figura 6.19) variando a concentração de corante de 20 ppm para 2 ppm.

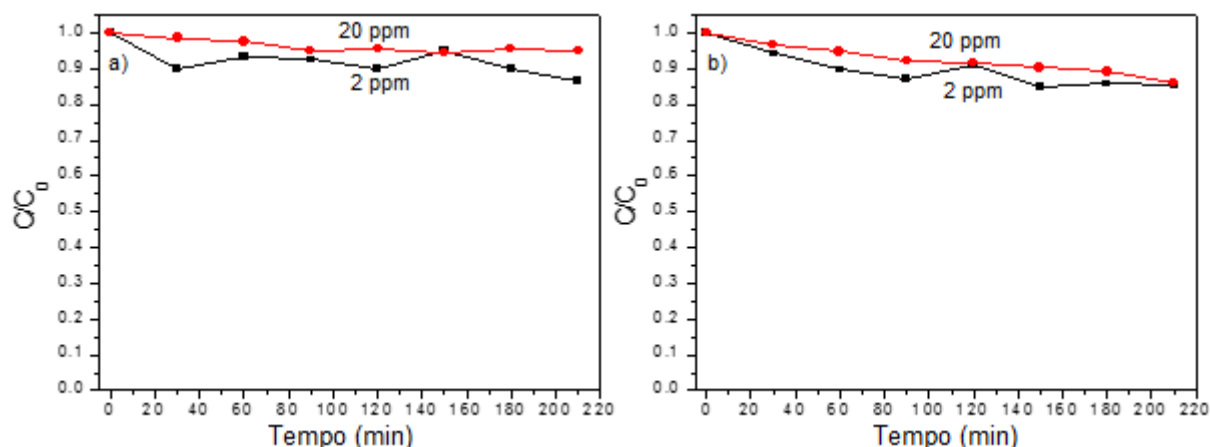


Figura 6.18. Atividade fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$  ( $m_{\text{catalisador}}$ : 1g) nas diferentes razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$ : (a) [1:8] e (b) [1:12] com uma concentração de corante de 2 e 20 ppm.

Inicialmente, pode-se observar um aumento da atividade fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$  (obtido com as razões molares de [1:8] e [1:12]) para as concentrações menores do alaranjado de metila. Nestas condições, ocorreu uma redução na concentração de corante de ~ 10 e 15% respectivamente.

Para a amostra [1:16], ilustrada na Figura 6.19, observa-se que soluções de concentração inicial da ordem de 2 ppm apresentam uma eficiência da ordem de 70%. Isso está provavelmente relacionado a uma maior área superficial (Figura 6.7), menor tamanho de partícula (Figura 6.6) o que proporciona um maior número de sítios ativos para promover a fotodegradação. Além disso, os dados obtidos pelo potencial zeta (Figura 6.11) indicam que estas partículas possuem maior quantidade de carga, ou seja, estão mais dispersas e conseqüentemente mais reativas. A soma destes fatores contribui de forma sinérgica para uma melhor atividade fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$  preparado na razão molar [1:16].

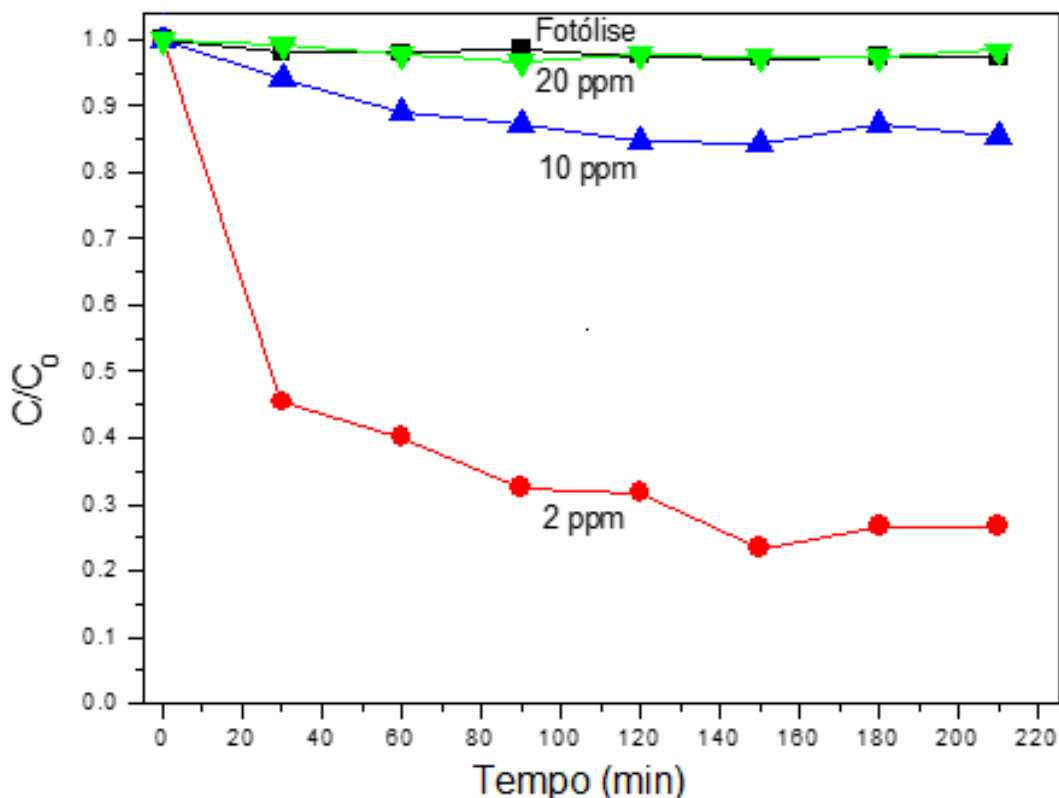


Figura 6.19. Atividade fotocatalítica do  $\text{KNbO}_3$  ( $m_{\text{catalisador}}: 1\text{g}$ ) obtido com a razão molar  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  [1:16], para uma concentração de corante de 2, 10 e 20 ppm.

#### 6.4.2 Fotocatálise na degradação da Rodamina B

A Figura 6.20 apresenta a taxa de remoção de Rodamina B ( $C/C_0$ ) a partir do  $\text{KNbO}_3$  ( $m_{\text{catalisador}}: 0,5\text{ g}$ ), sintetizado nas razões molares  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  de [1:8], [1:12] e [1:16] com uma concentração de corante de 10 ppm. Inicialmente, testes de adsorção (fotólise direta) realizados no escuro demonstram uma adsorção relativamente baixa de corante (máximo de 8%) nas três razões molares investigadas.

Como pode ser visto na Figura 6.20, houve uma redução significativa da concentração do corante no período inicial (60 min) para as proporções molares de [1:8] e [1:16]. Este fenômeno pode ser facilmente associado a maiores valores de área superficial (Figura 6.7), o que sugere um maior número de sítios ativos, levando a uma maior atividade fotocatalítica. Por outro lado, a razão molar [1:12] apresentou a menor atividade fotocatalítica. Isto se deve à sua área superficial inferior, indicando que essa razão molar teria um número menor de sítios ativos e, portanto, uma atividade fotocatalítica mais baixa.



Embora as proporções molares [1: 8] e [1:16] tenham valores de área superficial muito próximos, as amostras [1:16] exibem o maior rendimento fotocatalítico no final do período de teste (180 min). Áreas superficiais mais elevadas e os valores obtidos na determinação do potencial zeta permitem concluir que essas partículas possuem maior concentração de carga elétrica, ou seja, são mais dispersas e, conseqüentemente, mais reativas. Adicionalmente, os testes de absorção (Figura 6.20) e fotoluminescência (Figura 6.13) indicaram que a amostra [1:16] apresentou uma melhor conversão de fótons UV em transportadores de carga efetivos, tornando-a mais efetivamente fotocatalítica.

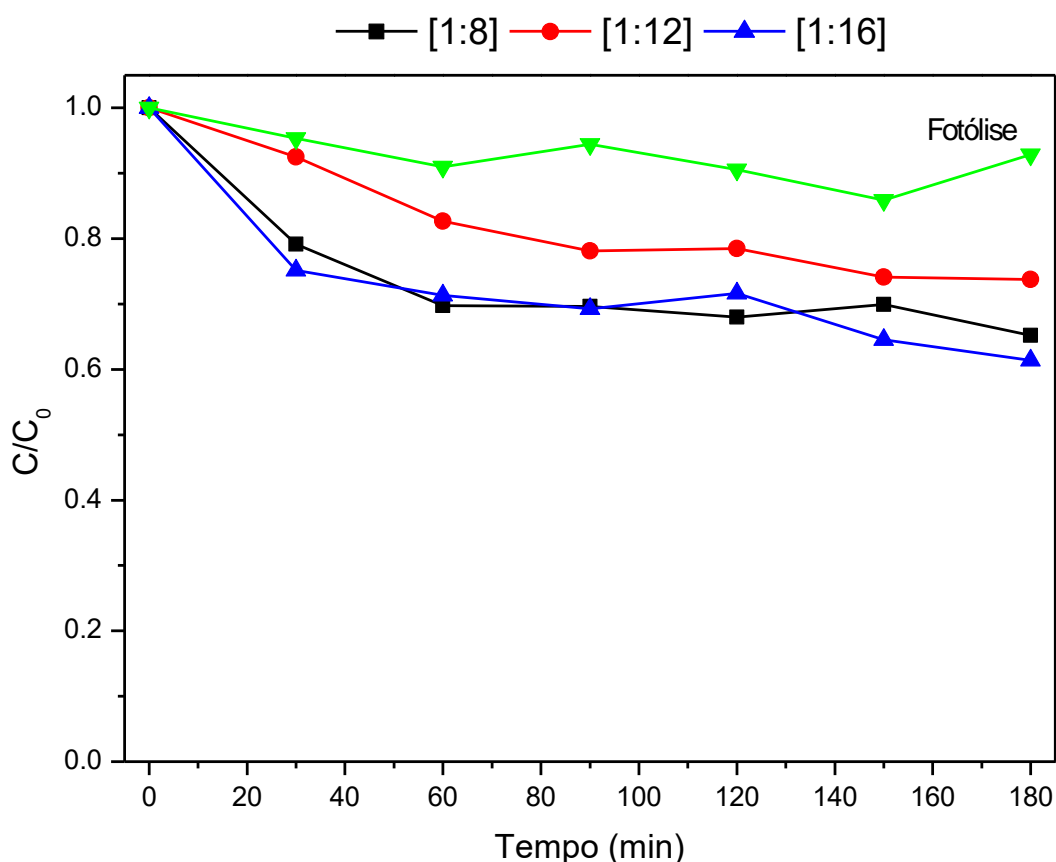


Figura 6.20. Atividade fotocatalítica do KNbO<sub>3</sub> ( $m_{\text{catalisador}}$ : 0,5 g) nas diferentes razões molares [Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:KOH]: [1:8], [1:12] e [1:16] com uma concentração de corante de 10 ppm.

A Tabela 6.3 apresenta os valores reportados na literatura para a eficiência fotocatalítica do KNbO<sub>3</sub> na degradação de diferentes compostos. Dentre os trabalhos de KNbO<sub>3</sub> reportados, apenas os obtidos por síntese hidrotermal direcionaram suas aplicações para fotocatalise. Pode-se observar que, no geral, o KNbO<sub>3</sub> sintetizado

pelo método hidrotermal apresenta eficiência fotocatalítica. Esta eficiência está provavelmente diretamente relacionada às diferentes morfologias obtidas por esse método.

Yan *et al.* (2014)[155] observaram que microcubos de  $\text{KNbO}_3$  degradaram 20% do corante azul de metileno (0,05g  $\text{KNbO}_3$ , 20 mg/L corante, 300 W lâmpada de Xenon). Lan *et al.* (2011)[57] obtiveram valores aproximados de 40% e 15% de degradação da Rodamina B (RhB) para  $\text{KNbO}_3$  com morfologia de *nanofios* e de *nanobastões*, respectivamente, utilizando 0,05 g de catalisador em 50 mL de uma solução de corante com concentração de 3 mg/L. Jiang *et al.* 2013[37], observaram que a degradação do corante Rodamina B foi de 89% para a morfologia de *nanocubos*, 71% para morfologia de *nanofios*, 54% morfologia de *nanobastões* e 41% para *nanotorres* em uma solução de corante contendo 0,4 mg/l e 0,03 g de catalisador. Neste último, a alta degradação foi relacionada à baixa concentração de corante.

Vale ressaltar que a síntese hidrotermal assistida por microondas favorece a obtenção de  $\text{KNbO}_3$  com uma redução significativa dos tempos de síntese (12 a 48 horas para 30 min) quando comparados aos trabalhos reportados na literatura de síntese hidrotermal. Além disso, favorece maiores áreas superficiais, o que proporciona, em conjunto com as demais características das partículas obtidas, uma taxa de degradação significativa dos corantes alaranjado de metila e Rodamina B encontradas na literatura.

Tabela 6.3. Valores reportados na literatura da eficiência fotocatalítica do KNbO<sub>3</sub> obtido por um diferente método de síntese.

Parâmetros de síntese (KNbO <sub>3</sub> )	Reação Fotocatalítica	Condição experimental	Atividade Fotocatalítica	Referência
<b>Síntese hidrotermal, 200 °C, 12 h</b>	Rodamina B (RhB)	0.03 g de KNbO <sub>3</sub> foi adicionado em 200 mL de RhB (C <sub>0</sub> = ~0,4 mg/L) Irradiação: 300 W (lâmpada de Xenon) Tempo de reação: 250 min	<i>Nanocubos</i> (89%) <i>Nanofios</i> (71%) <i>Nanobastões</i> (54%) <i>Nanotorres</i> (41%)	[37]
<b>Síntese hidrotermal, 180 °C, 48 h</b>	Rodamina B (RhB)	0.05 g de KNbO <sub>3</sub> foi adicionado em 50 mL de RhB (C <sub>0</sub> = ~3 mg/L) Irradiação: 300 W (lâmpada de Xenon) Tempo de reação: 160 min	<i>Nanofios</i> (~40%) <i>Nanobastões</i> (~15%) <i>KNbO<sub>3</sub> comercial</i> (~12%)	[57]
<b>Síntese hidrotermal, 160 °C, 12 h</b>	Azul de Metileno	0.05 g de KNbO <sub>3</sub> foi adicionado em 20 mL Azul de metileno (C <sub>0</sub> = ~20 mg/L) Irradiação: 300 W (lâmpada de Xenon) Tempo de reação: 120 min	<i>Microcubos</i> (~20%)	[155]
<b>Síntese hidrotermal, 200 °C, 48 h</b>	Rodamina B (RhB)	0.15 g de KNbO <sub>3</sub> foi adicionado em 150 mL Rodamina B (C <sub>0</sub> = ~2 mg/L) Irradiação: 375 W (lâmpada de Mercúrio) Tempo de reação: 50 min	(~ 30%)	[192]
	Alaranjado de Metila	0.15 g de KNbO <sub>3</sub> foi adicionado em 150 mL Alaranjado de metila (C <sub>0</sub> = ~3 mg/L) Irradiação: 375 W (lâmpada de Mercúrio) Tempo de reação: 50 min	(~ 17,2%)	

A partir dos testes de fotocatalise, foi realizada a avaliação dos produtos de degradação da Rodamina B (10 ppm) durante um período de 180 minutos de ensaios. A Figura 6.21 apresenta os cromatogramas dos produtos de degradação da Rodamina B utilizando o KNbO<sub>3</sub> na razão molar [1:16] como fotocatalisador. A caracterização estrutural foi obtida através da dissociação induzida por colisão de m/z 443.2337 (erro de massa de 1.8 ppm). O fragmento m/z 443,2337 → 399,1699 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>), pico de base, foi utilizado como íon de quantificação. Os valores m/z 399,1699 → 371,1382 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>) e m/z 399,1699 → 355,1065 ([M-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>) foram usados como íons de qualificação. Essas vias de fragmentação são semelhantes às descritas anteriormente por Ferreira *et al.*[193]. A degradação foi calculada a partir da área do pico e os resultados foram expressos em relação ao tempo inicial. A degradação dependente

do tempo é apresentada na Figura 6.21. A redução mais significativa na Rodamina B foi observada após 180 min, em 4,3% da condição inicial.

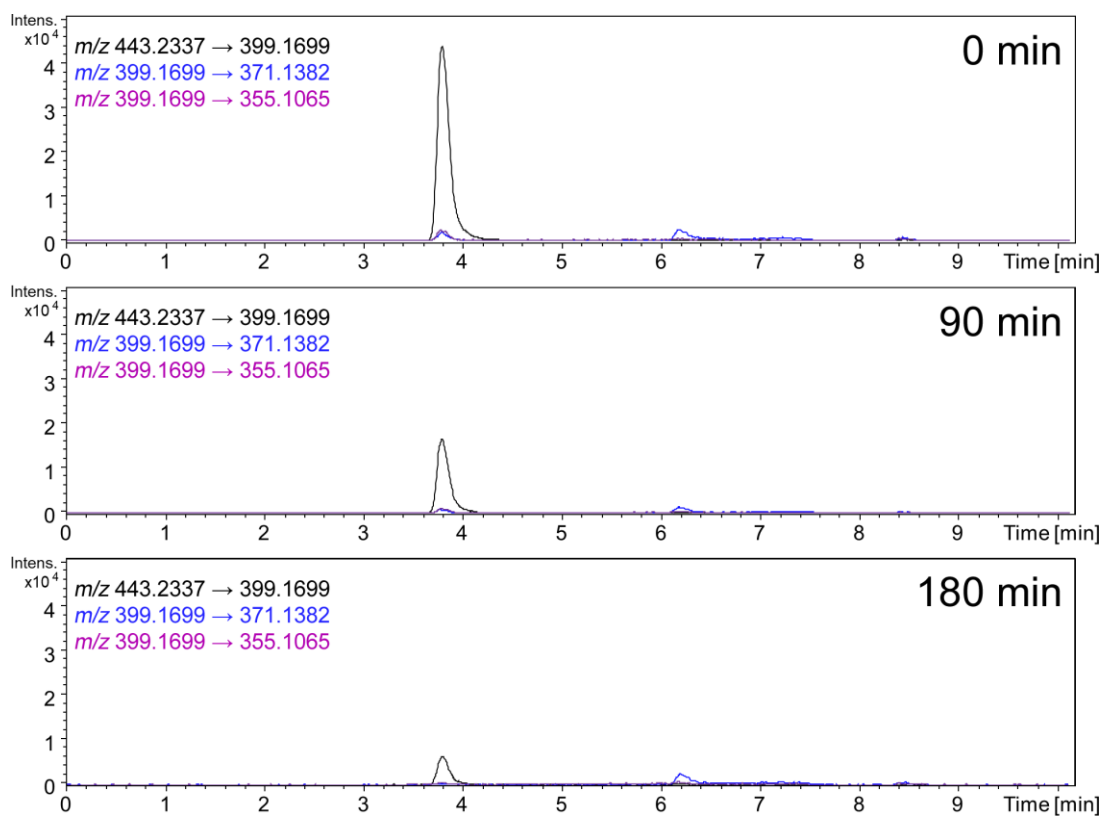


Figura 6.21. Cromatogramas da degradação dependente do tempo (0, 90 e 180 min) dos testes de fotodegradação da Rodamina B.

A Figura 6.22 apresenta os espectros de massa de alta resolução dos produtos de degradação da Rodamina B após um período de 180 minutos de testes. A partir dos cromatogramas, é possível observar a formação de uma quantidade significativa dos produtos de clivagem N-de-etilada. A via de decomposição observada é mostrada na Figura 6.23.

O mecanismo de degradação da Rodamina B está bem estabelecido e os produtos encontrados são semelhantes aos relatados na literatura[194][195][196]. Os principais intermediários N-de-etilados foram identificados como: m/z 415,2015 ([M]<sup>+</sup>) e m/z 397,1911 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>) correspondendo a N, N-dietil-N-etil-Rodamina; e m/z 387,1705 ([M]<sup>+</sup>) e m/z 369,1601 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), correspondendo aos dois isômeros N, N-dietil-Rodamina e N-etil-N'-etil-Rodamina. A perda característica de água (18.0104 Da) no processo de ionização por *electrospray* não se correlaciona diretamente com a via de fotodegradação. Os principais produtos de clivagem do cromóforo foram

identificados como  $m/z$  167.0358 ( $[M + H]^+$ ) e  $m/z$  123,0426 ( $[M+H]^+$ ) correspondendo aos isômeros ácido ftálico e ácido tereftálico e ácido benzóico, respectivamente. A presença destes ácidos orgânicos simples mostra que o processo fotocatalítico não é interrompido após a decomposição do corante orgânico, mas promove a mineralização da matéria orgânica presente no sistema.

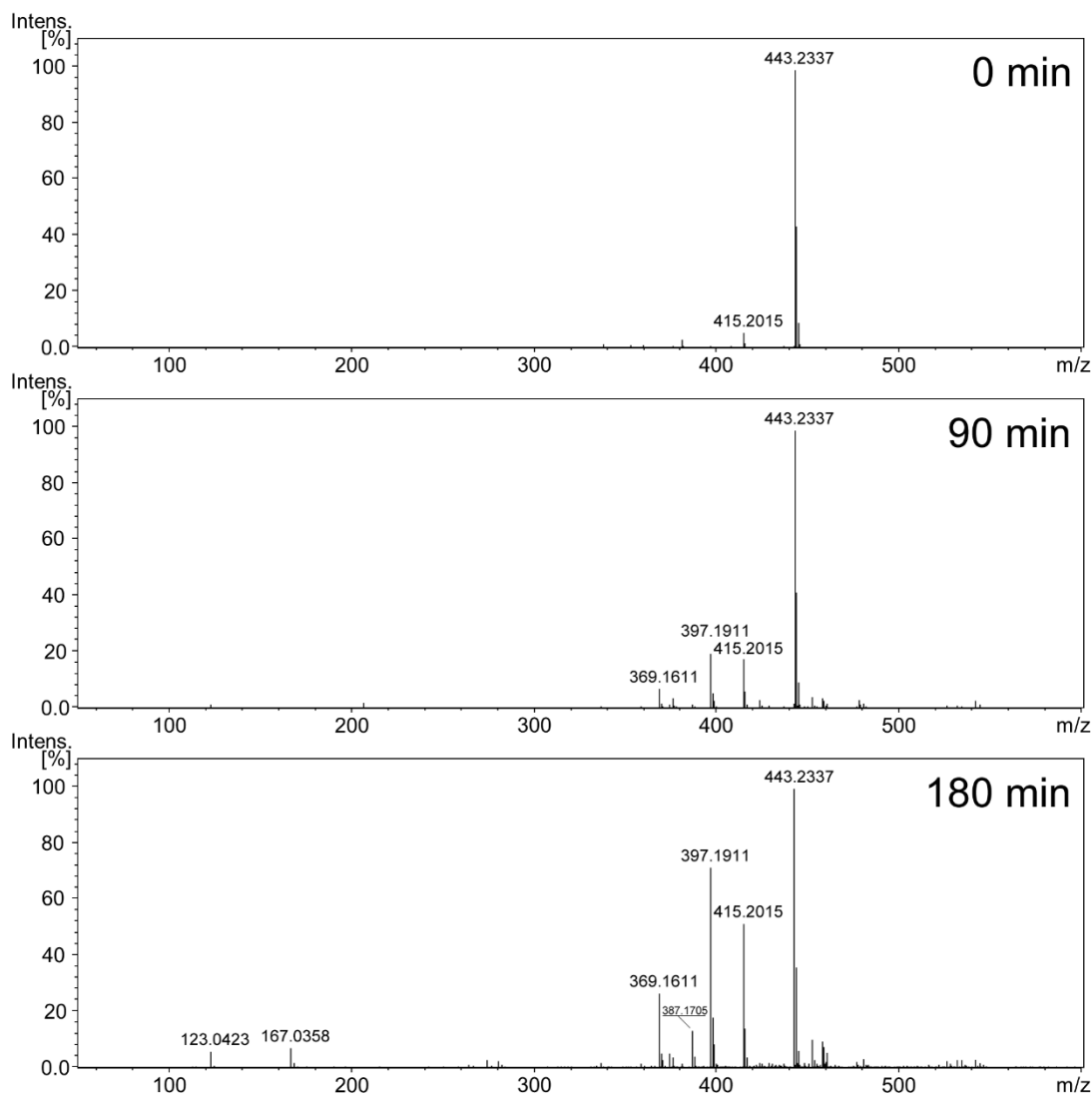


Figura 6.22. Cromatogramas dos produtos de degradação da Rodamina B obtidos por infusão direta no sistema ESI-MS/MS (energia de colisão definida em 0 eV).

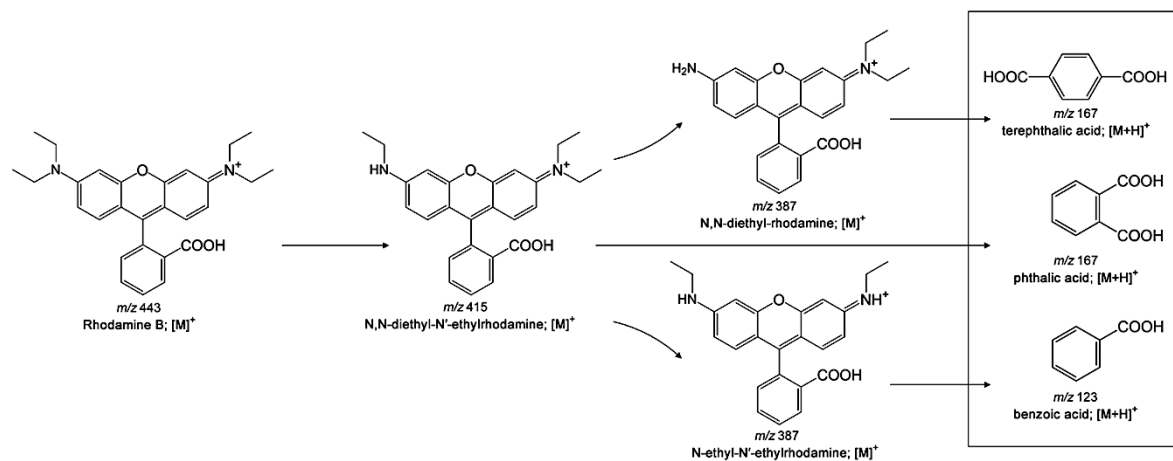


Figura 6.23. Intermediários de degradação propostos para a degradação da Rodamina B catalisada pelos pós de  $\text{KNbO}_3$  preparados.

## 7. CONCLUSÕES

A partir do trabalho experimental realizado, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter  $\text{KNbO}_3$  nanoestruturado por meio da síntese hidrotermal assistida por microondas, em tempos de síntese reduzidos (30 min a 240 min), à temperatura de 200 °C. A manipulação dos parâmetros de síntese para a produção de nanoestruturas de  $\text{KNbO}_3$  permite sintonizar os resultados obtidos. O tempo de síntese influenciou diretamente na cristalinidade das fases formadas devido ao aumento da cinética de cristalização causada pelas microondas.

- A morfologia do  $\text{KNbO}_3$  sintetizado com simetria ortorrômbica é dependente do tempo de síntese e da razão molar  $[\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}]$  ([1:8] a [1:16]M). O tamanho do cristalito variou de 33 a 52 nm, valores calculados pela equação de *Scherrer* e confirmados por imagens de MET. A área superficial das partículas de  $\text{KNbO}_3$  variaram na faixa de 1,7 a 6,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , dependendo da razão molar sintetizada.

- A energia do *band gap* para as diferentes proporções molares apresentou valores semelhantes, na faixa de 3,1 eV a 3,3 eV, o que indica potencial uso em diferentes aplicações em processos envolvendo fotodegradação, por exemplo.

- A partir dos testes de fotoluminescência foram observadas duas bandas de emissão (aproximadamente 424 e 470 nm). Para o  $\text{KNbO}_3$  sintetizado em três diferentes razões molares [1:8], [1:12] e [1:16] as emissões de energia estão relacionadas a defeitos (diferentes estados de excitação) na estrutura cristalina do material.

- A partir da determinação da constante dielétrica e tangente de perda do  $\text{KNbO}_3$  foi possível observar que os altos valores de constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) a baixas frequências ( $f < 1$  kHz) correspondem ao efeito de polarização de relaxação (interfacial) do  $\text{KNbO}_3$  sintetizado nas três diferentes razões molares. Observa-se ainda que a razão molar [1:16] apresentou uma menor dependência com a frequência. Logo, controlando as condições de crescimento, foi possível aplica-la em processos envolvendo a fotodegradação, por exemplo.

- A razão molar [1:16] foi a que apresentou melhor atividade fotocatalítica quando comparada às razões molares [1:8] e [1:12]. O material obtido apresentou

melhora significativa no processo de degradação do corante quando comparado ao rendimento fotocatalítico do  $\text{KNbO}_3$  comercial (conforme Lan et al.[57]). Uma maior quantidade de íons OH durante a síntese possibilitou a produção de amostras com os valores maiores de área de superfície, acopladas a uma alta concentração de carga elétrica e a conversão mais eficiente de fótons UV em portadores efetivos de carga.

- Os resultados obtidos a partir da análise de produtos de degradação sugerem que o material sintetizado apresenta grande potencial para aplicação ambiental. Ao final do período de reação foi possível observar que a Rodamina B foi decomposta em moléculas pequenas, incluindo ácido ftálico, ácido tereftálico e ácido benzóico. A presença destes ácidos orgânicos simples mostra que o processo fotocatalítico não é interrompido após a decomposição do corante orgânico, e promove a mineralização da matéria orgânica para formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Os resultados desta tese demonstram que as nanoestruturas de  $\text{KNbO}_3$  obtidas são candidatas promissoras para aplicações envolvendo fotodegradação de poluentes orgânicos, mostrando que a decomposição do corante modelo é direcionada para ácidos orgânicos simples e para a mineralização total dos compostos orgânicos.



## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho, pode-se sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

- i. Avaliar o efeito da adição de diferentes dopantes – metais de transição no sítio A ( $K^+$ ):  $\{Na^{+1}, La^{+3}, Bi^{+3}, Sr^{+2}, Ba^{+2} \text{ e } Pb^{+4}\}$  e dopagem do sítio B ( $Nb^{+5}$ ):  $\{Ti^{+4}, Mn^{+2}, Cr^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Pt^{+2}, Au^{+3}, Ta^{+5}, V^{+5}\}$  – nas propriedades ópticas e elétricas. O objetivo seria verificar se o aumento da concentração de dopantes nos sítios A e B acarretaria um aumento nas distorções da rede, que consequentemente teria influência nos valores de *band-gap* do material, uma vez que ocorreriam mudanças nas bandas de valência (BV) e de condução (BC) do material. Além disso, seria interessante estudar os efeitos das distorções nas propriedades elétricas, uma vez que essas distorções na estrutura podem influenciar os valores característicos da ferroeletricidade do  $KNbO_3$ .
- ii. Avaliar o efeito da adição de diferentes fontes de carbono na estrutura e propriedades ópticas e fotocatalíticas do  $KNbO_3$  sintetizados pelo método hidrotermal assistido por microondas. O objetivo seria estudar parâmetros de síntese (tempo, temperatura e quantidade de carbono) a fim de verificar o desempenho do material na produção de hidrogênio.
- iii. Avaliar o potencial de aplicação dos pós de  $KNbO_3$  para a fotodegradação de fármacos em amostras sintéticas e amostras reais, assim como avaliar os produtos de degradação e toxicidade das amostras sintéticas e amostras reais de forma qualitativa e quantitativa.
- iv. Investigar métodos de recuperação do catalisador utilizado durante os processos de fotocatalise heterogênea. A finalidade seria reduzir as taxas de perdas do catalisador durante os testes de fotocatalise, já que o catalisador é estável e pode ser reutilizado após o processo.
- v. Avaliar a histerese ferroelétrica e polarização do  $KNbO_3$  sintetizado a partir de diferentes razões molares e com a adição de dopantes.
- vi. Estudo da sinterização do  $KNbO_3$  para encontrar um método efetivo de compactação para este material sem que ocorram transições de fases.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Kanhere and Z. Chen, "A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts," *Molecules*, vol. 19, no. 12, pp. 19995–20022, Dec. 2014.
- [2] E. Grabowska, "Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 186, pp. 97–126, Jun. 2016.
- [3] S. Y. Wu, X. Q. Liu, and X. M. Chen, "Hydrothermal synthesis of  $\text{NaNbO}_3$  with low NaOH concentration," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 3, pp. 871–877, 2010.
- [4] I. S. Golovina, V. P. Bryksa, V. V. Strelchuk, I. N. Geifman, and A. A. Andriiko, "Size effects in the temperatures of phase transitions in  $\text{KNbO}_3$  nanopowder," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 14, 2013.
- [5] E. Ramos-Moore, J. A. Baier-Saip, and A. L. Cabrera, "Desorption of carbon dioxide from small potassium niobate particles induced by the particles' ferroelectric transition," *Surf. Sci.*, vol. 600, no. 17, pp. 3472–3476, 2006.
- [6] N. Chaiyo, A. Ruangphanit, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom, and N. Vittayakorn, "Synthesis of potassium niobate ( $\text{KNbO}_3$ ) nano-powder by a modified solid-state reaction," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 1585–1590, 2011.
- [7] Y. Cao, K. Zhu, J. Qiu, X. Pang, and H. Ji, "Sol-gel processing and characterization of potassium niobate nano-powders by an EDTA/citrate complexing method," *Solid State Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 655–660, 2012.
- [8] A. Z. Simões *et al.*, "Potassium niobate thin films prepared through polymeric precursor method," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 20, pp. 2537–2540, 2004.
- [9] G. Shi, J. Wang, H. Wang, Z. Wu, and H. Wu, "Hydrothermal synthesis of morphology-controlled  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ , and  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  powders," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 9, pp. 7222–7230, 2017.
- [10] A. J. Paula, R. Parra, M. a. Zaghete, and J. a. Varela, "Synthesis of  $\text{KNbO}_3$  nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 17–18, pp. 2581–2584, 2008.

- [11] G. R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, and F. Conrad, "Oxide nanomaterials: Synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, no. 4, pp. 826–859, 2011.
- [12] M. Yoshimura and K. Byrappa, "Hydrothermal processing of materials: Past, present and future," in *Journal of Materials Science*, 2008, vol. 43, no. 7, pp. 2085–2103.
- [13] S. Komarneni and H. Katsuki, "Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process," *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 9, 2002.
- [14] S. H. Jung, T. Jin, Y. K. Hwang, and J. S. Chang, "Microwave effect in the fast synthesis of microporous materials: Which stage between nucleation and crystal growth is accelerated by microwave irradiation?," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 13, no. 16, pp. 4410–4417, 2007.
- [15] I. Bilecka and M. Niederberger, "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis," *Nanoscale*, vol. 2, no. 8, p. 1358, 2010.
- [16] Z. Zhao *et al.*, "Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics," *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 2, p. 024107, Jul. 2004.
- [17] T. Norby, "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells," *Perovskite Oxide Solid Oxide Fuel Cells*, no. 0349, pp. 217–241, 2009.
- [18] W. Lu, M. Quilitz, and H. Schmidt, "Nanoscaled BaTiO<sub>3</sub> powders with a large surface area synthesized by precipitation from aqueous solutions: Preparation, characterization and sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 10, pp. 3149–3159, 2007.
- [19] C. N. George *et al.*, "Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate synthesized through a modified combustion process," *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 4, pp. 322–326, 2009.
- [20] O. Harizanov, A. Harizanova, and T. Ivanova, "Formation and characterization of sol-gel barium titanate," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 106, no. 2, pp. 191–195, 2004.
- [21] Y. Du *et al.*, "Evolution of the SrTiO<sub>3</sub>–MoO<sub>3</sub> Interface Electronic Structure: An in Situ Photoelectron Spectroscopy Study," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no.

- 21, pp. 11309–11314, 2015.
- [22] T. Yu, W. Hu, L. Jia, X. Tan, J. Huang, and X. Huang, “Enhanced photoelectrochemical performance of coaxial-nanocoupled strontium-Rich SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> {001} nanotube arrays,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 33, pp. 8193–8200, 2015.
- [23] P. Sharma *et al.*, “Mechanical tuning of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface conductivity,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 3547–3551, 2015.
- [24] C. Lichtensteiger, J. M. Triscone, J. Junquera, and P. Ghosez, “Ferroelectricity and tetragonality in ultrathin PbTiO<sub>3</sub> films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 4, 2005.
- [25] S. . K. Streiffer *et al.*, “Observation of nanoscale 180 degrees stripe domains in ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> thin films.,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 6, p. 067601, 2002.
- [26] H. Li *et al.*, “Enhanced photovoltaic properties of PbTiO<sub>3</sub>-based ferroelectric thin films prepared by a sol-gel process,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 16, pp. 13063–13068, 2017.
- [27] G. Wang, S. M. Selbach, Y. Yu, X. Zhang, T. Grande, and M.-A. Einarsrud, “Hydrothermal synthesis and characterization of KNbO<sub>3</sub> nanorods,” *CrystEngComm*, vol. 11, no. 9, p. 1958, 2009.
- [28] T. Zhang *et al.*, “Insights into the structure–photoreactivity relationships in well-defined perovskite ferroelectric KNbO<sub>3</sub> nanowires,” *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 4118–4123, 2015.
- [29] I. Krad, O. Bidault, S. Said, and M. El Maaoui, “Characterization of KNbO<sub>3</sub> nanoplates synthesized by a stirred hydrothermal process,” *Mater. Lett.*, vol. 159, pp. 237–240, 2015.
- [30] F. R. Cruickshank, “Ferroelectric Materials and their Applications,” *J. Mod. Opt.*, vol. 39, no. 5, pp. 1162–1163, May 1992.
- [31] M. C. Maldonado-Orozco *et al.*, “Characterization of Mn-doped electrospun LiNbO<sub>3</sub> nanofibers by Raman spectroscopy,” *Mater. Charact.*, vol. 127, pp. 209–213, 2017.
- [32] R. H. Buttner and E. N. Maslen, “Structural parameters and electron difference density in BaTiO<sub>3</sub>,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 48, no. 6, pp. 764–769, Dec. 1992.

- [33] Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, and Brown I. D., "The chemical bond and atomic displacements in SrTiO<sub>3</sub> from X-ray diffraction analysis," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 51, no. 6, pp. 942–951, Dec. 1995.
- [34] R. J. Nelmes and W. F. Kuhs, "The crystal structure of tetragonal PbTiO<sub>3</sub> at room temperature and at 700 K," *Solid State Commun.*, vol. 54, no. 8, pp. 721–723, May 1985.
- [35] S. C. Abrahams and P. Marsh, "Defect structure dependence on composition in lithium niobate," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 42, no. 1, pp. 61–68, Feb. 1986.
- [36] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça, "Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 80, pp. 1–37, Jul. 2016.
- [37] L. Jiang, Y. Qiu, and Z. Yi, "Potassium niobate nanostructures: controllable morphology, growth mechanism, and photocatalytic activity," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 8, p. 2878, 2013.
- [38] M. A. Aegerter, "Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 68, no. 3–4, pp. 401–422, 2001.
- [39] Y. Zhao, X. Zhou, L. Ye, and S. C. E. Tsang, "Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts," *Nano Rev.*, vol. 3, pp. 17631–17642, 2012.
- [40] I. C. M. S. Santos, L. H. Loureiro, M. F. P. Silva, and A. M. V. Cavaleiro, "Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides," *Polyhedron*, vol. 21, no. 20, pp. 2009–2015, 2002.
- [41] A. W. Hewat, "Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: Neutron powder profile refinement of the structures," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 6, no. 16, pp. 2559–2572, 1973.
- [42] T. Zhang *et al.*, "Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO<sub>3</sub> microcubes," *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, p. 8375, 2013.

- [43] T. Kinoshita, M. Senna, Y. Doshida, and H. Kishi, "Synthesis of size controlled phase pure KNbO<sub>3</sub> fine particles via a solid-state route from a core-shell structured precursor," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 1897–1904, 2012.
- [44] K. Czechowska *et al.*, "Preparation of KNbO<sub>3</sub> powders by sol-gel method using water-soluble potassium and niobium compounds as precursors," *Glas. Phys. Chem.*, vol. 40, no. 1, 2014.
- [45] M. M. Amini and M. Mirzaee, "Effect of solvent and temperature on the preparation of potassium niobate by hydrothermal-assisted sol-gel processing," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 6, pp. 2367–2372, 2009.
- [46] R. Wang *et al.*, "Synthesis of nitrogen-doped KNbO<sub>3</sub> nanocubes with high photocatalytic activity for water splitting and degradation of organic pollutants under visible light," *Chem. Eng. J.*, vol. 226, pp. 123–130, 2013.
- [47] L. Vayssieres, C. Sathe, S. M. Butorin, D. K. Shuh, J. Nordgren, and J. Guo, "One-Dimensional Quantum-Confinement Effect in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ultrafine Nanorod Arrays," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 19, pp. 2320–2323, Oct. 2005.
- [48] S. K. Mohapatra, S. E. John, S. Banerjee, and M. Misra, "Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotube Arrays," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 14, pp. 3048–3055, Jul. 2009.
- [49] \*,† E. Vasco, ‡ A. Magrez, ‡ and L. Forró, and N. Setter†, "Growth Kinetics of One-Dimensional KNbO<sub>3</sub> Nanostructures by Hydrothermal Processing Routes," 2005.
- [50] W.-S. Wang, L. Zhen, C.-Y. Xu, and W.-Z. Shao, "Room Temperature Synthesis, Growth Mechanism, Photocatalytic and Photoluminescence Properties of Cadmium Molybdate Core-Shell Microspheres," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 3, pp. 1558–1568, Mar. 2009.
- [51] J.-F. Liu, X.-L. Li, and Y.-D. Li, "Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates," *J. Cryst. Growth*, vol. 247, no. 3–4, pp. 419–424, Jan. 2003.
- [52] Q.-P. Ding *et al.*, "Enhanced Photocatalytic Water Splitting Properties of KNbO<sub>3</sub> Nanowires Synthesized through Hydrothermal Method," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 48, pp. 18846–18848, Dec. 2008.
- [53] Y. Nakayama *et al.*, "Tunable nanowire nonlinear optical probe," *Nature*, vol.

447, no. 7148, pp. 1098–1101, Jun. 2007.

- [54] \*,† A. Magrez, ‡ E. Vasco, † J. W. Seo, † C. Dieker, ‡ and N. Setter, and L. Forró†, “Growth of Single-Crystalline KNbO<sub>3</sub> Nanostructures,” 2005.
- [55] J. Wang, C. Stampfer, C. Roman, W. H. Ma, N. Setter, and C. Hierold, “Piezoresponse force microscopy on doubly clamped KNbO<sub>3</sub> nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 22, p. 223101, Dec. 2008.
- [56] \*,† Irena Pribošič, † and Darko Makovec, and ‡ Miha Drofenik†, “Formation of Nanoneedles and Nanoplatelets of KNbO<sub>3</sub> Perovskite during Templated Crystallization of the Precursor Gel,” 2005.
- [57] J. Lan *et al.*, “Enhancing photocatalytic activity of one-dimensional KNbO<sub>3</sub> nanowires by Au nanoparticles under ultraviolet and visible-light,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 12, p. 5161, 2011.
- [58] Y. Wang, Z. Chen, Z. Ye, and J. Y. Huang, “Synthesis and second harmonic generation response of KNbO<sub>3</sub> nanoneedles,” *J. Cryst. Growth*, vol. 341, no. 1, pp. 42–45, 2012.
- [59] G. K. L. Goh, C. G. Levi, J. H. Choi, and F. F. Lange, “Hydrothermal epitaxy of KNbO<sub>3</sub> thin films and nanostructures,” *J. Cryst. Growth*, vol. 286, no. 2, pp. 457–464, 2006.
- [60] L. Liang, X. Kang, Y. Sang, and H. Liu, “One-dimensional ferroelectric nanostructures: Synthesis, properties, and applications,” *Advanced Science*, vol. 3, no. 7. 2016.
- [61] R. Moreno, “Colloidal processing of ceramics and composites,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 111, no. 5–6, pp. 246–253, 2012.
- [62] Y. Wang *et al.*, “Preparation of single-crystal PbTiO<sub>3</sub> nanorods by phase transformation from Pb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanorods,” *J. Alloys Compd.*, vol. 481, no. 1–2, pp. 27–30, 2009.
- [63] H. Jiang and C. Blouin, “Insertions and the emergence of novel protein structure: a structure-based phylogenetic study of insertions,” *BMC Bioinformatics*, vol. 8, no. 1, p. 444, Dec. 2007.
- [64] A. J. de [UNESP] Paula, “Síntese de templates para aplicação em piezocerâmicas livre de chumbo,” Universidade Estadual Paulista (UNESP),

2008.

- [65] L.-Y. Meng, B. Wang, M.-G. Ma, and K.-L. Lin, "The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials," *Mater. Today Chem.*, vol. 1–2, pp. 63–83, 2016.
- [66] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*. Elsevier, 2013.
- [67] R. López-Juárez, R. Castañeda-Guzmán, and M. E. Villafuerte-Castrejón, "Fast synthesis of  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  by microwave hydrothermal method," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 9, Part B, pp. 14757–14764, 2014.
- [68] T. M. Mazzo *et al.*, " $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 32, no. 9, pp. 990–997, 2010.
- [69] M. Bhattacharya and T. Basak, "A review on the susceptor assisted microwave processing of materials," *Energy*, vol. 97, pp. 306–338, Feb. 2016.
- [70] A. Mirzaei and G. Neri, "Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 237, pp. 749–775, Dec. 2016.
- [71] P. C. de Sousa Filho and O. A. Serra, "LIQUID PHASE SYNTHESIS METHODOLOGIES FOR THE OBTAINMENT OF RARE EARTH-BASED INORGANIC NANOMATERIALS," *Quim. Nova*, vol. 38, no. 5, pp. 679–696, 2015.
- [72] X. H. Zhu and Q. M. Hang, "Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products," *Micron*, vol. 44, no. 1, pp. 21–44, 2013.
- [73] S. A. Elizi, "SÍNTESE DE PEROVSKITAS NANOMÉTRICAS COM ESTRUTURA  $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$  (M=Ba, Ca e Sr).," 2010.
- [74] L. F. da Silva, "Síntese e caracterização do composto  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  através do método hidrotermal assistido por microondas," Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [75] S. Komarneni, R. Roy, and Q. H. Li, "Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders," *Mater. Res. Bull.*, vol. 27, no. 12, pp. 1393–1405, Dec. 1992.



- [76] C. A. Zito, M. O. Orlandi, and D. P. Volanti, "Accelerated microwave-assisted hydrothermal/solvothermal processing: Fundamentals, morphologies, and applications," *J. Electroceramics*, vol. 40, no. 4, pp. 271–292, Jun. 2018.
- [77] H. Coelfen and M. Antonietti, *Mesocrystals and nonclassical crystallization*. Wiley, 2008.
- [78] J. W. (John W. Mullin, *Crystallization*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [79] P. W. Voorhees, "The theory of Ostwald ripening," *J. Stat. Phys.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 231–252, Jan. 1985.
- [80] A. Baldan, "Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 2171–2202, 2002.
- [81] Z. Wu, S. Yang, and W. Wu, "Shape control of inorganic nanoparticles from solution," *Nanoscale*, vol. 8, no. 3, pp. 1237–1259, Jan. 2016.
- [82] X. Zou, H. Fan, Y. Tian, M. Zhang, and X. Yan, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Cu/Cu<sub>2</sub>O hollow spheres with enhanced photocatalytic and gas sensing activities at room temperature," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 17, pp. 7811–7821, Apr. 2015.
- [83] W. Chen *et al.*, "One-step preparation of hollow ZnO core/ZnS shell structures with enhanced photocatalytic properties," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 19, p. 6295, Aug. 2012.
- [84] Z. Kozakova *et al.*, "The formation mechanism of iron oxide nanoparticles within the microwave-assisted solvothermal synthesis and its correlation with the structural and magnetic properties," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 48, pp. 21099–21108, Dec. 2015.
- [85] G. J. Wilson, A. S. Matijasevich, D. R. G. Mitchell, J. C. Schulz, and G. D. Will, "Modification of TiO<sub>2</sub> for Enhanced Surface Properties: Finite Ostwald Ripening by a Microwave Hydrothermal Process," *Langmuir*, vol. 22, no. 5, pp. 2016–2027, Feb. 2006.
- [86] M. Lin, Z. Y. Fu, H. R. Tan, J. P. Y. Tan, S. C. Ng, and E. Teo, "Hydrothermal Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanocrystals: Ostwald Ripening or Oriented Attachment?," *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, no. 6, pp. 3296–3303, Jun. 2012.

- [87] Q. Xu, *Nanoporous Materials: Synthesis and Applications*. .
- [88] P. W. Atkins, "Shriver & Atkins' inorganic chemistry," *Shriver Atkin's Inorg. Chem.*, p. 851, 2010.
- [89] P. A. Cox, *The electronic structure and chemistry of solids*. Oxford University Press, 1987.
- [90] C. A. M. Borges, "Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz," Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [91] F. P. Rosselli, "Nova abordagem para o cálculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de Kohn-Sham e sua aplicação para sistemas atômicos e fragmentos de polímeros," *Inst. Química São Carlos*, 2006.
- [92] J. Walker, D. Halliday, and R. Resnick, "Fundamentos de física volume 4: óptica e física moderna. 2009," *Rio Janeiro LTC*.
- [93] C. Pascual-Gonzalez *et al.*, "Continuously controllable optical band gap in orthorhombic ferroelectric  $\text{KNbO}_3\text{-BiFeO}_3$  ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 17, 2017.
- [94] I. Grinberg *et al.*, "Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials," *Nature*, vol. 503, no. 7477, pp. 509–512, 2013.
- [95] M. M. Nakata, T. M. Mazzo, G. P. Casali, F. A. La Porta, and E. Longo, "A large red-shift in the photoluminescence emission of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 622, pp. 9–14, Feb. 2015.
- [96] M. L. Moreira *et al.*, "Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 38, pp. 8938–8942, 2008.
- [97] J. C. Sczancoski *et al.*, "Structure and optical properties of  $[\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_{2x/3}](\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  powders," *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 7, pp. 1160–1167, 2010.
- [98] V. M. Longo *et al.*, "Hierarchical Assembly of  $\text{CaMoO}_4$  Nano-Octahedrons and Their Photoluminescence Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 5207–5219, Apr. 2011.
- [99] F. A. La Porta *et al.*, "Correlation between structural and electronic order–

- disorder effects and optical properties in ZnO nanocrystals,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 47, pp. 10164–10174, Oct. 2014.
- [100] D. Damjanovic, “Piezoelectric Properties of Perovskite Ferroelectrics: Unsolved Problems and Future Research,” *Ann. Chim. Sci. des Matériaux*, vol. 26, pp. 99–106, 2001.
- [101] P. Wang, C. Fan, Y. Wang, G. Ding, and P. Yuan, “A dual chelating sol-gel synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles with effective photocatalytic activity for removing humic acid from water,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 2, pp. 869–877, 2013.
- [102] Y. H. Chen and Y. Der Chen, “Kinetic study of Cu(II) adsorption on nanosized BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 168–173, 2011.
- [103] A. I. Popov and E. Balanzat, “Low temperature X-ray luminescence of KNbO<sub>3</sub> crystals,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 166–167, pp. 305–308, 2000.
- [104] G. F. Teixeira, T. R. Wright, D. C. Manfroi, E. Longo, J. A. Varela, and M. A. Zaghete, “Photoluminescence in NaNbO<sub>3</sub> particles and films,” *Mater. Lett.*, vol. 139, pp. 443–446, Jan. 2015.
- [105] A. I. Popov and E. Balanzat, “Low temperature X-ray luminescence of KNbO<sub>3</sub> crystals,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 166–167, pp. 305–308, 2000.
- [106] W. D. CALISTER Jr, “Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora SA (LTC), 2002. 589p. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares,” *Mater. Sci. Eng. Na Introd. Copyright*, 2000.
- [107] “Insulating And Dielectric Materials - Types, Properties & Applications.” [Online]. Available: <https://www.electricaltechnology.org/2018/03/insulating-and-dielectric-materials.html>. [Accessed: 06-May-2018].
- [108] M. A. de Oliveira, “Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO<sub>3</sub> modificadas com Sm<sup>3+</sup>,” 2012.
- [109] A. Mesquita, “Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos

- ferroelétricos  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R= Ba, La),” Université Paris-Est, 2011.
- [110] S. R. de Lazaro, “Estudo da estrutura eletrônica dos materiais  $PbTiO_3$  e  $Pb_{1-x}M_xTiO_3$  (M=Ca, Sr, Ba),” Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- [111] B. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, vol. 3. Elsevier, 2012.
- [112] M. G. Cain, *Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films*. Springer, 2014.
- [113] S. A. Eliziário, “Síntese de perovskitas nanométricas com estrutura  $Pb_{1-x}M_xTiO_3$  (M= Ba, Ca e Sr),” *Programa Pós-Graduação em Química*, 2010.
- [114] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford university press, 1977.
- [115] C. Kittel, “Introdução a Física do Estado Sólido, tradução.” Ronaldo Sérgio e de Biasi. 8a edição, Rio de Janeiro, Editora LTC, 2006.
- [116] L. Liang, Y. L. Li, L. Q. Chen, S. Y. Hu, and G. H. Lu, “A thermodynamic free energy function for potassium niobate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 7, 2009.
- [117] W. C. Yang, B. J. Rodriguez, A. Gruverman, and R. J. Nemanich, “Photo electron emission microscopy of polarity-patterned materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 16, 2005.
- [118] D. Tiwari and S. Dunn, “Photochemistry on a polarisable semi-conductor: What do we understand today?,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 19, pp. 5063–5079, 2009.
- [119] M. A. Khan, M. A. Nadeem, and H. Idriss, “Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 71, no. 1, pp. 1–31, Mar. 2016.
- [120] Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, and J. Huang, “Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 17, pp. 6027–6041, Apr. 2014.
- [121] R. Meffe and I. de Bustamante, “Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy,” *Sci. Total Environ.*, vol. 481, pp. 280–295, May 2014.
- [122] L. Qifeng, M. Jingjun, M. Sharma, and R. Vaish, “Photocatalytic, piezocatalytic, and piezo-photocatalytic effects in ferroelectric  $(Ba_{0.875}Ca_{0.125})(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_3$

- ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, p. jace.16502, May 2019.
- [123] X. Ye *et al.*, "Remarkable enhancement of photocatalytic performance via constructing a novel Z-scheme  $\text{KNbO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$  hybrid material," *Mater. Res. Bull.*, vol. 94, pp. 352–360, Oct. 2017.
- [124] T. Ramesh, B. Nayak, A. Amirbahman, C. P. Tripp, and S. Mukhopadhyay, "Application of ultraviolet light assisted titanium dioxide photocatalysis for food safety: A review," *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 38, pp. 105–115, 2016.
- [125] H. Zangeneh, A. A. L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. H. Isa, and M. Hasnain Isa, "Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 26, no. 2014, pp. 1–36, 2015.
- [126] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008.
- [127] C. M. Teh and A. R. Mohamed, "Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 1648–1660, 2011.
- [128] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, and L. Palmisano, "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211–212, pp. 3–29, 2012.
- [129] F. Han, V. S. R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, and R. Naidu, "Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review," *Applied Catalysis A: General*, vol. 359, no. 1–2, pp. 25–40, 2009.
- [130] M. A. Khan, M. A. Nadeem, and H. Idriss, "Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review," *Surface Science Reports*, vol. 71, no. 1, pp. 1–31, 2016.
- [131] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, "Bulk electronic structure of  $\text{SrTiO}_3$ : Experiment and theory," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 12, p. 6156, 2001.

- [132] K. Maeda, "Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 2167–2173, 2014.
- [133] H. Zhang, G. Chen, X. He, and J. Xu, "Electronic structure and photocatalytic properties of Ag-La codoped  $\text{CaTiO}_3$ ," *J. Alloys Compd.*, vol. 516, pp. 91–95, 2012.
- [134] W. Dong *et al.*, "Synthesis of F doping  $\text{MnTiO}_3$  nanodiscs and their photocatalytic property under visible light," *Mater. Lett.*, vol. 98, pp. 265–268, 2013.
- [135] J. Lu, Y. Jiang, Y. Zhang, J. Huang, and Z. Xu, "Preparation of gas sensing  $\text{CoTiO}_3$  nanocrystallites using EDTA as the chelating agent in a sol–gel process," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 3714–3721, 2015.
- [136] X. Tang and K. Hu, "The formation of ilmenite  $\text{FeTiO}_3$  powders by a novel liquid mix and  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  reduction process," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 23, pp. 8025–8028, 2006.
- [137] J. Joseph, T. M. Vimala, V. Sivasubramanian, and V. R. K. Murthy, "Structural investigations on  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{T}_{1-x})\text{O}_3$  solid solutions using the X-ray Rietveld method," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 6, pp. 1571–1575, 2000.
- [138] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, "New material  $\text{LiNbO}_3$  for photocatalytically improvement of indoor air - An overview," *Adv. Nat. Appl. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 1030–1035, 2012.
- [139] a. V. Postnikov, V. Caciuc, and G. Borstel, "Structure Optimization and Frozen Phonons in  $\text{LiNbO}_3$ ," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. February 2008, pp. 295–299, 2000.
- [140] I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov, and A. L. Ivanovskii, "First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites  $\text{SrMO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}$  and  $\text{Nb}$ ) in comparison with  $\text{SrSnO}_3$ ," *Solid State Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 217–225, 2008.
- [141] S. Y. Yan, Y. Xie, T. Liu, and H. T. Yu, "Electronic structures and ferroelectric instabilities of cubic  $\text{AVO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba},$  and  $\text{Pb}$ ) perovskites by first-principles calculations," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 12, 2010.
- [142] U. Lüders, Q. R. Li, R. Feyerherm, and E. Dudzik, "The evolution of octahedral

- rotations of orthorhombic  $\text{LaVO}_3$  in superlattices with cubic  $\text{SrVO}_3$ ,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, no. 12, pp. 1354–1360, 2014.
- [143] A. A. Tsvetkov *et al.*, “Structural, electronic, and magneto-optical properties of  $\text{YVO}_3$ ,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 69, no. 7, 2004.
- [144] S. Thirumalairajan, K. Girija, N. Y. Hebalkar, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, and N. Ponpandian, “Shape evolution of perovskite  $\text{LaFeO}_3$  nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 20, p. 7549, 2013.
- [145] S. Thirumalairajan *et al.*, “Controlled synthesis of perovskite  $\text{LaFeO}_3$  microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity,” *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 420–428, 2012.
- [146] M. Humayun *et al.*, “Enhanced visible-light activities of porous  $\text{BiFeO}_3$  by coupling with nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  and mechanism,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, no. January, pp. 219–226, 2016.
- [147] P. Dhanasekaran and N. M. Gupta, “Factors affecting the production of  $\text{H}_2$  by water splitting over a novel visible-light-driven photocatalyst  $\text{GaFeO}_3$ ,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 6, pp. 4897–4907, 2012.
- [148] P. Tang, H. Chen, F. Cao, and G. Pan, “Magnetically recoverable and visible-light-driven nanocrystalline  $\text{YFeO}_3$  photocatalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 7, p. 1145, 2011.
- [149] T. Takei *et al.*, “Photocatalytic activities of various pentavalent bismuthates under visible light irradiation,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 8, pp. 2017–2022, 2011.
- [150] R. Ramachandran, M. Sathiya, K. Ramesha, A. S. Prakash, G. Madras, and A. K. Shukla, “Photocatalytic properties of  $\text{KBiO}_3$  and  $\text{LiBiO}_3$  with tunnel structures,” *J. Chem. Sci.*, vol. 123, no. 4, pp. 517–524, 2011.
- [151] D. Chen and J. H. Ye, “ $\text{SrSnO}_3$  nanostructures: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 4585–4591, 2007.
- [152] D. J. Singh, Q. Xu, and K. P. Ong, “Strain effects on the band gap and optical properties of perovskite  $\text{SrSnO}_3$  and  $\text{BaSnO}_3$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 1, pp. 1–5, 2014.

- [153] J. M. Henriques, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, J. a P. Da Costa, and E. L. Albuquerque, "Structural, electronic, and optical absorption properties of orthorhombic  $\text{CaSnO}_3$  through ab initio calculations," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 10, p. 106214, 2007.
- [154] T. Zhang *et al.*, "Insights into the structure–photoreactivity relationships in well-defined perovskite ferroelectric  $\text{KNbO}_3$  nanowires," *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 4118–4123, 2015.
- [155] L. Yan *et al.*, "Catalytic activity of gold nanoparticles supported on  $\text{KNbO}_3$  microcubes," *Catal. Today*, vol. 224, pp. 140–146, 2014.
- [156] L. J. Burcham, J. Datka, and I. E. Wachs, "In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 29, pp. 6015–6024, 1999.
- [157] M. Risti, S. Popovi, and S. Musi, "Sol-gel synthesis and characterization of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  powders," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 21, pp. 2658–2663, 2004.
- [158] J. M. Jehng and I. E. Wachs, "Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides," *Chem. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 100–107, 1991.
- [159] P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse*, vol. 1918, no. 1916, pp. 98–100, 1918.
- [160] P. Kubelka and F. Munk, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche," *Zeitschrift für Tech. Phys.*, vol. 12, pp. 593–601, 1931.
- [161] ASTM, "ASTM D257-14: Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials," 2012.
- [162] G. W. Parker, "Electric field outside a parallel plate capacitor," *Am. J. Phys.*, vol. 70, no. 5, pp. 502–507, May 2002.
- [163] M. Coşkun, Ö. Polat, F. M. Coşkun, Z. Durmuş, M. Çağlar, and A. Türüt, "Frequency and temperature dependent electrical and dielectric properties of  $\text{LaCrO}_3$  and Ir doped  $\text{LaCrO}_3$  perovskite compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 740, pp. 1012–1023, Apr. 2018.
- [164] Y.-Y. Lau, Y.-S. Wong, T.-T. Teng, N. Morad, M. Rafatullah, and S.-A. Ong,



- “Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 43, pp. 34206–34215, Apr. 2015.
- [165] M. Ghiasi and A. Malekzadeh, “Solar photocatalytic degradation of methyl orange over  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nano-perovskite,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 134, pp. 12–19, Sep. 2014.
- [166] L. L. Zhi and M. A. A. Zaini, “Adsorption properties of cationic rhodamine B dye onto metals chloride-activated castor bean residue carbons,” *Water Sci. Technol.*, vol. 75, no. 4, pp. 864–880, Feb. 2017.
- [167] M. Ptaszkowska-Koniarz, J. Goscińska, and R. Pietrzak, “Removal of rhodamine B from water by modified carbon xerogels,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 543, pp. 109–117, Apr. 2018.
- [168] X. Hong, C. Huiqun, Y. Cheng, Y. Jie, C. Bo, and Y. Bin, “Synthesis of Single-crystalline  $\text{KNbO}_3$  Nanowires with a Sacrificial Template Method and Their Second Harmonic Generation Response,” *Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 45, no. 6, pp. 1391–1395, 2016.
- [169] R. L. Lehman, J. S. Gentry, and N. G. Glumac, “Thermal stability of potassium carbonate near its melting point,” *Thermochim. Acta*, vol. 316, no. 1, pp. 1–9, May 1998.
- [170] S. Raja, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, and S. Moorthy Babu, “Room temperature ferromagnetic behavior, linear and nonlinear optical properties of  $\text{KNbO}_3$  microrods,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 3, pp. 3297–3306, Feb. 2018.
- [171] A. W. Adamson and A. P. Gast, “Physical chemistry of surfaces,” 1967.
- [172] D. B. Dadyburjor and E. Ruckenstein, “Crowded ripening in unsaturated solutions,” *J. Cryst. Growth*, vol. 38, no. 3, pp. 285–287, 1977.
- [173] E. A. Grulke *et al.*, “Size and shape distributions of primary crystallites in titania aggregates,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 7, pp. 1647–1659, Jul. 2017.
- [174] L. Yan *et al.*, “Crystalline phase-dependent photocatalytic water splitting for hydrogen generation on  $\text{KNbO}_3$  submicro-crystals,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 9, pp. 3554–3561, Mar. 2013.
- [175] T. Zhang *et al.*, “Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic,

- orthorhombic, and tetragonal KNbO<sub>3</sub> microcubes,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, p. 8375, 2013.
- [176] D.-H. Kim *et al.*, “Influence of sintering conditions on piezoelectric properties of KNbO<sub>3</sub> ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 16, pp. 4193–4200, Dec. 2014.
- [177] I. Pribošič, D. Makovec, and M. Drofenik, “Chemical synthesis of KNbO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2713–2717, Jan. 2005.
- [178] R. Moreno Botella, *Reología de suspensiones cerámicas*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.
- [179] R. Ladj *et al.*, “Aminodextran-coated potassium niobate (KNbO<sub>3</sub>) nanocrystals for second harmonic bio-imaging,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 439, pp. 131–137, Dec. 2013.
- [180] Y. Zhang *et al.*, “Hydrothermal synthesis of a CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> hierarchical micro/nanostructure and its enhanced photocatalytic activity,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2010, no. 8, pp. 1275–1282, 2010.
- [181] P. Fulay and J.-K. Lee, *Electronic, magnetic, and optical materials*. Crc Press, 2016.
- [182] H. Wang, P. Xu, and T. Wang, “Doping of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO<sub>3</sub> films,” *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1–2, pp. 68–72, 2001.
- [183] A. E. Nogueira, E. Longo, E. R. Leite, and E. R. Camargo, “Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxy method (OPM),” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 415, pp. 89–94, 2014.
- [184] A. . Popov and E. Balanzat, “Low temperature X-ray luminescence of KNbO<sub>3</sub> crystals,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 166–167, pp. 305–308, May 2000.
- [185] E. Atamanik and V. Thangadurai, “Dielectric Properties of Ga-Doped Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 11, pp. 4648–4653, Mar. 2009.
- [186] S. Raja, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, and K. Sethuraman, “Influence of Cr-doping on structural, morphological, optical, dielectric and magnetic properties

- of KNbO<sub>3</sub> ceramics,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 130–139, Jul. 2018.
- [187] M. W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*. Institute of Physics Pub, 2003.
- [188] M. Coşkun, Ö. Polat, F. M. Coşkun, Z. Durmuş, M. Çağlar, and A. Türüt, “Frequency and temperature dependent electrical and dielectric properties of LaCrO<sub>3</sub> and Ir doped LaCrO<sub>3</sub> perovskite compounds,” *J. Alloys Compd.*, vol. 740, pp. 1012–1023, Apr. 2018.
- [189] I. Krad, O. Bidault, S. Said, L. Saviot, and M. E. L. Maaoui, “Phase transitions and dielectric properties of (1 – x)KNbO<sub>3</sub>–xK<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics synthesized by a stirred hydrothermal process,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 11, pp. 1370–1376, Nov. 2015.
- [190] M. Manikandan, K. Saravana Kumar, and C. Venkateswaran, “Mn doping instigated multiferroicity and magneto-dielectric coupling in KNbO<sub>3</sub>,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 23, p. 234105, Dec. 2015.
- [191] A. Peláiz-Barranco and J. D. S. Guerra, “Dielectric Relaxation Phenomenon in Ferroelectric Perovskite-related Structures.”
- [192] X. Ye *et al.*, “Remarkable enhancement of photocatalytic performance via constructing a novel Z-scheme KNbO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid material,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 94, pp. 352–360, Oct. 2017.
- [193] B. R. V. Ferreira, D. N. Correa, M. N. Eberlin, and P. H. Vendramini, “Fragmentation Reactions of Rhodamine B and 6G as Revealed by High Accuracy Orbitrap Tandem Mass Spectrometry,” *J. Braz. Chem. Soc.*, 2016.
- [194] T. S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, “Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye,” *Chem. Eng. J.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 126–134, May 2011.
- [195] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, and Y. Ju, “Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO<sub>3</sub>: Pathways and Mechanism,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 37, pp. 10024–10032, Sep. 2009.
- [196] Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. He, and Z. Wang, “Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1477–1486, Mar. 2009.

## ANEXOS

### Trabalhos publicados em periódicos

**WERMUTH, TIAGO BENDER**; BAIBICH, MARIO NORBERTO; RIBEIRO, TANIA MARIA HUBERT; BERGMANN, CARLOS PÉREZ. *The rapid synthesis of nanostructured orthorhombic KNbO<sub>3</sub> particles by a microwave-assisted hydrothermal method and their characterization*. CERAMICS INTERNATIONAL **JCR**, v. 44, p. 4758-4765, 2017.

**WERMUTH, TIAGO BENDER**; ARCARO, SABRINA; VENTURINI, JANIO; HUBERT RIBEIRO, TANIA MARIA; DE ASSIS LAWISCH RODRIGUEZ, ADRIANE; MACHADO, ENIO LEANDRO; FRANCO DE OLIVEIRA, TIAGO; FRANCO DE OLIVEIRA, SARAH ELLER; BAIBICH, MARIO NORBERTO; BERGMANN, CARLOS PÉREZ. *Microwave-synthesized KNbO<sub>3</sub> perovskites: photocatalytic pathway on the degradation of rhodamine B*. Aceito para publicação em CERAMICS INTERNATIONAL **JCR**, v. xx, p. xx-xx, 2019.

### Capítulo de Livro

**Tiago B. Wermuth**. "Synthesis of Potassium Niobate (KNbO<sub>3</sub>) for Environmental Applications", Springer, 2019, ISBN 978-3-030-26809-1. Lançamento previsto para o dia 31/10/2019 (<https://www.springer.com/de/book/9783030268091>).