



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
 $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3 (0 \leq x \leq 1)$ APLICADOS NA
FOTODESCOLORAÇÃO DO CORANTE REMAZOL
AMARELO OURO

Ismael Dionísio Souto



JOÃO PESSOA - PB - BRASIL
AGOSTO/2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3 (0 \leq x \leq 1)$ APLICADOS NA FOTODESCOLORAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO

Ismael Dionísio Souto*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

***Bolsista Capes**

JOÃO PESSOA – PB - BRASIL
AGOSTO/2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S728s Souto, Ismael Dionisio.

Síntese e caracterização de materiais KNb1-xTaxO3
aplicados na fotodescoloração do corante remazol
amarelo ouro como reação modelo / Ismael Dionisio
Souto. - João Pessoa, 2018.

82 f. : il.

Orientação: Ary da Silva Maia.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Perovskitas. 2. Estado-sólido. 3. Niobato-tantalato.
4. Fotocatálise. I. Maia, Ary da Silva. II. Título.

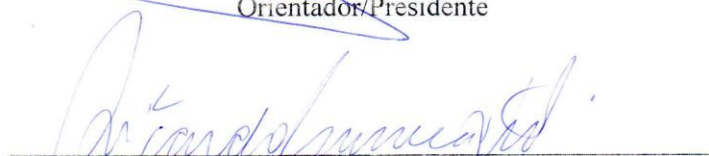
UFPB/CCEN

Síntese e caracterização de materiais $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ onde $0 \leq x \leq 1$ aplicados na fotodescoloração do corante Remazol amarelo ouro.

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Ismael Dionisio Souto e aprovada pela banca examinadora em 22 de agosto de 2018.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Examinador



Prof. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Examinadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de concluir mais uma etapa da vida.

A meus pais por toda confiança, carinho, paciência e suporte nos momentos mais difíceis. Agradeço também a minha avó Esmeralda, apesar de não estar entre nós, mas foi essencial para que eu chegasse até aqui.

A minha amada Julliete, pelo companheirismo, apoio e compreensão nos momentos em que estive ausente e nas lutas diárias. Por acreditar em mim e estar ao meu lado em mais uma etapa da vida.

A meus professores, desde a graduação no IFPB que fizeram parte da minha formação inicial até os professores do Departamento de Química e do Programa de Pós-graduação em Química da UFPB.

A meu orientador Prof. Dr. Ary Maia por ter me aceitado, pela excelente orientação, pela confiança, incentivo e paciência. Sua dedicação pela pesquisa e em nos ensinar foi inspiração ao longo desta fase. Agradeço por nunca ter saído cabisbaixo de nossas reuniões.

Aos amigos do LACOM, Amayra Sonayra, Adervando (Kiko) meu companheiro de inorgânica, Ana Rita, Gilmário, Deoclécio, Cleibson, Thiago Marinho, Rafael Carvalho, Suellen Alves, Luzia Honório e Mariana Brito. Alex Meireles pelas análises de infra.

Em especial, ao amigo João Jarlys pelas análises, por todo incentivo e ajuda nos momentos difíceis. Agradecer imensamente a Rayssa Barbosa e Juliana Kelly por estarem sempre ao meu lado até o final com tristezas e alegrias. Toda minha gratidão a Laís Chantelle pela contribuição, pelas palavras de incentivo, pela troca de experiências, por estar sempre disponível, as conversas que terminaram em risos, por fazer algumas das minhas análises e prestar o suporte do início ao fim. Nunca poderei retribuir a altura, mas que levarei sempre comigo.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos os laboratórios em que foram realizadas as caracterizações.

A todos de que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Perovskitas	16
3.1.1Tantalato de potássio	18
3.1.2 Niobato de potássio	19
3.1.3 Niobato-tantalato de potássio	19
3.1.4 Óxidos metálicos em solução aquosa	21
3.2 Métodos de síntese	22
3.2.1 Reação do estado-sólido	23
3.3 Processos oxidativos avançados	25
3.3.1 Fotocatálise heterogênea	26
3.4 Corantes têxteis	29
3.4.1 Fotodescoloração de corantes têxteis como reação modelo	30
4. METODOLOGIA	33
4.1 Síntese dos materiais	33
4.2 Técnicas de caracterização	35
4.3 Testes fotocatalíticos	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Otimização das sínteses	42
5.2 Caracterização dos materiais	42
5.2.1 Difração de raios-X (DRX)	42
5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	47
5.2.3 Espectroscopia Raman	49
5.2.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta (UV-VIS)	50
5.2.5 Área superficial específica (BET)	51
5.2.6 Fluorescência de raios-X (EDX)	52
5.2.7 Fotoluminescência (PL)	52
5.2.8 Potencial de carga zero (PCZ)	55
5.3 Testes Fotocatalíticos	57
6.CONCLUSÕES	62
7.PERSPECTIVAS	64
Apêndices	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Perovskita do tipo ABO_3	17
Figura 2 - Estrutura da perovskita:a) cúbica;b) Tetragonal;c) Ortorrômbica.....	17
Figura 3 - Tantalatos e band gaps. a) Octaedro TaO_6 ; b) <i>band gaps</i>	18
Figura 4 - Ângulos BO_6 em estruturas perovskitas.a) Vista de cima; b)Vista lateral.....	20
Figura 5 - Corte transversal da camada superficial de um óxido metálico em solução aquosa... ..	21
Figura 6 - Níveis energéticos dos condutores, semi-dondutores e não-condutores.....	27
Figura 7 - Estrutura do corante Remazol Amarelo Ouro	29
Figura 8 - Material pré-calcinação.. ..	34
Figura 9 - Fluxograma da rota de síntese.	35
Figura 10 - Reator Fotocatalítico.	40
Figura 11 - Difratogramas e indexação dos principais planos de difração $KNbO_3$ e $KTaO_3$	43
Figura 12 - Ampliação dos difratogramas da transição de fase dos materiais	44
Figura 13 - Relação FWHM com o tamanho médio do cristalito.	46
Figura 14 - Espectro vibracional na região do infravermelho.	47
Figura 15 - Ampliação espectro vibracional no infravermelho entre 1100 e 400 cm^{-1}	48
Figura 16 - Espectros Raman dos materiais sintetizados.	49
Figura 17 - Energia de <i>band gap</i> dos materiais.....	50
Figura 18 - Espectros de fotoluminescência (PL) dos materiais	53
Figura 19 - Bandas deconvoluídas de acordo com o espectro de emissão.	54
Figura 20 - PCZ do $KTaO_3$	55
Figura 21 - Fórmula estrutural do corante RNL em solução.....	56
Figura 22 - Carga da superfície do material e de desprotonação do corante.....	56
Figura 23 - Razão C/C_0 e percentual de descoloração em pH 6.....	58
Figura 24 - Representação do mecanismo indireto.. ..	58
Figura 25 - Razão percentual C/C_0 e percentual de descoloração em pH 3.	60
Figura 26 - Curvas da fotocatalise em pH6 dos materiais a) $KNbO_3$; b) $KNT25$ e c) $KNT50$	76
Figura 27 - Curvas da fotocatalise em pH6 dos materiais a) $KNT75$; b) $KTaO_3$ e c) $KTaO_3$ com isopropanol.	77
Figura 28 - Curvas da fotocatalise em pH3 dos materiais a) $KNbO_3$; b) $KNT25$ e c) $KNT50$	78
Figura 29 - Curvas da fotocatalise em pH3 dos materiais a) $KNT75$ e b) $KTaO_3$	79
Figura 30 - Difratogramas dos materiais sem a etapa de pastilhamento.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais métodos de síntese do KNbO_3	22
Tabela 2 - Principais métodos de síntese do KTaO_3	23
Tabela 3 - Principais métodos de síntese do $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$	23
Tabela 4 - Potencial padrão de redução as principais espécies oxidantes.....	26
Tabela 5 - Características do corante remazol amarelo ouro.....	29
Tabela 6 - Reagentes utilizados.....	33
Tabela 7 - Proporção em moles de nióbio e tântalo de cada material	33
Tabela 8 - Parâmetros de rede de todos os materiais	45
Tabela 9 - Relação do percentual de nióbio e a transição de fase.	47
Tabela 10 - Energia de <i>band gap</i> dos materiais.	50
Tabela 11 - Valores de BET e volume de poro do KNbO_3 , KNT50 e KTaO_3	51
Tabela 12 - Percentual mássico teórico e experimental de K, Nb e Ta.....	52
Tabela 13 - Limites utilizados em cada região do espectro	54
Tabela 14 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C_0 e o percentual de descoloração fotocatalítico pH6- KNbO_3	81
Tabela 15 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C_0 e o percentual de descoloração fotocatalítico pH 6-KNT25.	81
Tabela 16 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C_0 e o percentual de descoloração fotocatalítico pH 6-KNT50.	81
Tabela 17 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C_0 e o percentual de descoloração fotocatalítico pH 6-KT75.	82
Tabela 18 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C_0 e o percentual de descoloração fotocatalítico pH6- KTaO_3	82
Tabela 19 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C_0 e o percentual de descoloração fotocatalítico pH6- KTaO_3 com isopropanol.....	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

POA: Processos oxidativos avançados

h_{BV+} : buracos da banda de valência

e_{BC-} : elétrons gerados na banda de condução

eV: elétron-volt

FWHM: largura de pico a meia altura (*Full width at half maximum*)

RNL: remazol amarelo ouro

S_{BET} : área superficial medida pelo método BET a partir de isothermas de adsorção e dessorção de N_2

JCPDS: *Joint Committes on Power Diffraction Standards*

Título: Síntese e caracterização de materiais $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) aplicados na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro como reação modelo

Autor: Ismael Dionísio Souto

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

RESUMO

O corante remazol amarelo ouro (RNL) possui um grupo azo, que se caracteriza pela presença do $-\text{N}=\text{N}-$, cromóforo da molécula, ligado a anéis aromáticos. Dentre os principais processos para descoloração deste tipo de corante está a fotocatalise heterogênea que utiliza semicondutores sob incidência de radiação para promover o par elétron/buraco. A classe de semicondutores do tipo perovskita tem se mostrado eficiente quando atuam como fotocatalisadores. O presente trabalho teve como foco sintetizar, caracterizar e aplicar perovskitas contendo nióbio e tântalo, com fórmula geral $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, com a proporção de tântalo variando de 0%, 25%, 50%, 75% e 100% na descoloração do RNL. A síntese dos materiais foi através do estado-sólido (cerâmico). Para caracterização, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, análise da área superficial (BET), análise elementar por fluorescência de raios-X (EDX), fotoluminescência (PL) e potencial de carga zero (PCZ). Conforme a proporção de tântalo aumenta em cada material, acontece a mudança do grupo espacial, saindo de ortorrômbica, passando pela estrutura tetragonal até a cúbica. Todos os materiais apresentaram atividades fotocatalíticas. Com a utilização do isopropanol como sequestrador de hidroxila e com a acidificação do meio reacional, foi possível concluir que o mecanismo da fotocatalise acontece pelo mecanismo indireto devido a queda da atividade fotocatalítica. No meio reacional final em pH 6, o material que apresentou maior capacidade de descoloração foi a perovskita KTaO_3 contendo apenas tântalo.

Palavras-chave: perovskitas, estado-sólido, fotocatalise, niobato, tantalato

Title: Synthesis and characterization of materials $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) applied in the photo-coloring of the remazol yellow gold dye as model reaction

Author: Ismael Dionísio Souto

Advisers: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

ABSTRACT

The yellow gold remazol dye (RNL) has an azo group, which is characterized by the presence of the $-\text{N}=\text{N}-$, chromophore of the molecule, attached to aromatic rings. Among the main processes for discoloration of this type of dye is the heterogeneous photocatalysis that uses semiconductors under radiation incidence to promote the electron / hole pair. The class of perovskite type semiconductors has proved to be efficient when acting as photocatalysts. The present work aimed to synthesize, characterize and apply perovskites containing niobium and tantalum, with the general formula $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, with the proportion of tantalum varying from 0%, 25%, 50%, 75% and 100% in RNL discoloration. The synthesis of the materials was through the solid state (ceramic). X-ray diffraction (XRD), ultraviolet and visible (UV-Vis) absorption spectroscopy, infrared (IR) vibration spectroscopy, Raman spectroscopy, surface area analysis were performed for characterization. BET), elemental analysis by X-ray fluorescence (EDX), photoluminescence (PL) and zero charge potential (PCZ). As the proportion of tantalum increases in each material, it happens the change of the space group, leaving orthorhombic, passing through the tetragonal structure until the cubic one. All the materials presented photocatalytic activities. With the use of isopropanol as a hydroxyl sequester and with the acidification of the reaction medium, it was possible to conclude that the mechanism of the photocatalysis happens through the indirect mechanism due to the fall of the photocatalytic activity. In the final reaction medium at pH 6, the material that presented the greatest discoloration capacity was the perovskite KTaO_3 containing only tantalum.

Key words: perovskites, solid state, photocatalysis, niobate, tantalate

Capítulo I

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos gerados pelos processos da indústria química necessitam de uma série de tratamentos químicos, físico-químicos ou até mesmo biológicos acompanhados pelas legislações ambientais, para que minimizem os possíveis danos ao meio ambiente. Em especial, as indústrias têxteis, geralmente produzem resíduos líquidos contendo corantes, estes por sua vez possuem como característica uma intensa coloração que ao entrarem em contato com ambientes aquáticos, podem causar danos a diversos processos naturais, como por exemplo, o da fotossíntese de algas. Além disso, trata-se de poluentes de difícil remoção (CATANHO, 2006). Há vários estudos que visam à elaboração de processos para o tratamento de efluentes têxteis como, por exemplo, os processos químicos, físicos e biológicos (VOLPE *et al.*, 2009).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido utilizados para este fim. Tais processos podem ser classificados em homogêneo ou heterogêneo. Sua principal característica é realizar o processo de fotocatalise heterogênea, que consiste na excitação de um fotocatalisador pela radiação-UV ou até mesmo pela radiação visível, que ao incidir uma energia maior ou igual ao *band gap* do catalisador, provoca a geração do par elétron/buraco. Este par pode participar diretamente do processo de descoloração, quando há adsorção do composto no material. Tal processo é chamado de mecanismo direto. Quando a adsorção é mínima ou inexistente a participação do par elétron/buraco contribui para produzir radicais livres como hidroxilas que são altamente oxidantes e permitem a destruição dos compostos orgânicos. Esse processo é conhecido como mecanismo indireto (RAUF e ASHRAF, 2009). Um dos catalisadores amplamente utilizados é o semicondutor do tipo perovskita que parte da fórmula ABO_3 . Um grupo específico de perovskitas constituídas no sítio A geralmente de um metal alcalino e no sítio B um metal de transição. Estes sistemas, atualmente, apresentam uma ampla variedade de aplicação com grande interesse tecnológico e ambiental. Estes materiais são providos de propriedades elétricas, magnéticas, semicondutoras, fotocatalíticas entre outras e estão relacionadas com possíveis alterações de sua rede cristalina (PEÑA e FIERRO, 2001).

Como relata Zlotnik *et al.*, (2016) perovskitas que possuem o tântalo e o nióbio no sítio B são relatadas como sendo uma série de materiais propícios para serem utilizados como

fotocatalisadores que podem induzir a divisão fotocatalítica da água ou promover a decomposição oxidativa de contaminantes orgânicos sob irradiação ultravioleta.

Assim, neste trabalho foram sintetizados perovskitas contendo apenas o nióbio, niobato de potássio (KNbO_3), apenas o tântalo, tantalato de potássio (KTaO_3) e perovskitas na qual estão presentes os dois elementos com fórmula $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$. Em cada material, há uma variação das proporções dos elementos, à medida que o teor de tântalo aumenta na estrutura, a de nióbio diminui partindo de 0; 25; 50; 75 e 100% de tântalo. O método de obtenção desses materiais foi através do estado-sólido (método cerâmico). Ao final, foi avaliada a influência de cada elemento em seus respectivos materiais e aplicados na descoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL).

Capítulo II

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar soluções sólidas de $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) com intuito de avaliar a eficiência fotocatalítica na descoloração do corante remazol amarelo ouro como reação modelo.

2.2 Específicos

- Sintetizar as soluções sólidas através do método do estado-sólido;
- Avaliar a influência das diferentes proporções de tântalo e nióbio nas soluções sólidas;
- Investigar o mecanismo que atua no processo fotocatalítico de descoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL).

Capítulo III

Fundamentação teórica

3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Perovskitas

Os óxidos do tipo perovskita são um grupo particularmente importante de materiais semicondutores tendo em vista o seu amplo campo de aplicação. Isto é devido as suas diversas propriedades, entre elas: ferroeletricidade, ferromagnetismo, supercondutividade, comportamento piezelétrico e também como fotocatalisadores (KANHERE, 2014). O grande interesse nos últimos anos é seu potencial em aplicações fotocatalíticas para a degradação de poluentes orgânicos tóxicos em águas residuais, conforme trabalho de Wang (2015). Há trabalhos que reportam sua aplicação catalítica para a produção de H_2 e na redução de poluentes atmosféricos, em razão da sua excelente estabilidade térmica e propriedade redox (ZHANG *et al*, 2014).

Partindo da estrutura perovskita mais simples que possui fórmula ABO_3 , A e B são metais, com o elemento A mais volumoso em termos de raio do que o elemento B e O oxigênio. A ampla diversidade de propriedades que estes compostos possuem, reside no fato de que muitos elementos metálicos naturais são estáveis nesta estrutura e, por consequência, abre-se diversas possibilidades para a preparação de novos compostos através da substituição, seja parcial e/ou total, dos elementos nas posições A e B. Com isso, é possível encontrar variações do tipo $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$ entre outras variedades. Esta condição sempre visa à eletroneutralidade da estrutura, ou seja, a soma das cargas dos cátions A e B sendo igual a dos ânions oxigênio (PEÑA e FIERRO, 2001).

Para as perovskitas que seguem a estrutura simples, o elemento A possui um raio atômico maior, acomodando-se em um sítio dodecaedro coordenado a 12 ânions de oxigênio, enquanto que B é um átomo menor, está localizado no centro do octaedro e rodeado por 6 ânions de oxigênio formando octaedros BO_6 . Para isso, o elemento B precisa ter facilidade em adotar coordenação octaédrica e o elemento A deve ocupar o interstício catiônico criado pelos octaedros que compartilham seus vértices. (SANTOS, 2015). Na Figura 1 há uma representação da estrutura do tipo ABO_3 .

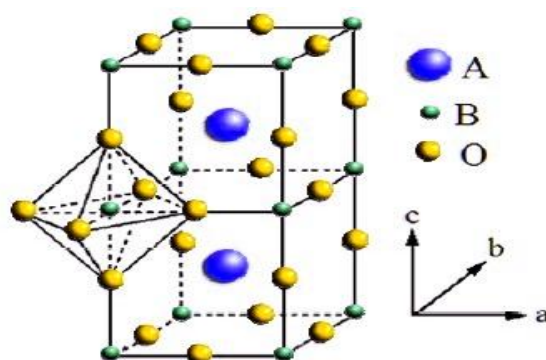


Figura 1 - Estrutura perovskita do tipo ABO_3 . Adaptado de PEÑA e FIERRO (2001).

A estrutura perovskita pode assumir várias simetrias de rede dentre elas a cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclínica. As três primeiras simetrias estão apresentadas na Figura 2. Este fato tem relação com o raio iônico da espécie na posição A e da espécie na posição B e, também, as diferentes proporções entre os átomos (A e B). Ambas as situações podem levar a deslocamentos de seus íons dentro da estrutura para alcançar um estado de menor energia e maior simetria (PEÑA e FIERRO, 2001).

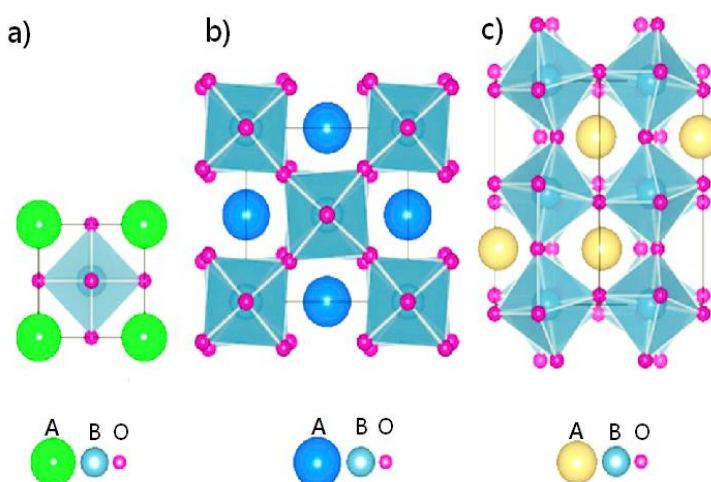


Figura 2 - Estrutura da perovskita: a) cúbica; b) tetragonal; c) ortorrômbica. Adaptado de WANG (2015).

Tem-se também que as propriedades catalíticas das perovskitas estão relacionadas ao método de síntese utilizado e variáveis em que é realizada sua obtenção, como temperatura, tempo e atmosfera de calcinação. Também há relação com o grau de substituição dos sítios A e/ou B (SILVA, 2010).

3.1.1 Tantalato de potássio

São perovskitas que possuem o tântalo como átomo central do octaedro. Este metal está na posição B da fórmula ABO_3 , na qual se formam octaedros do tipo TaO_6 , conforme Figura 3a. Dependendo do metal que ocupe a posição no sítio A, o ângulo de ligação Ta-O-Ta se altera. Por exemplo, nos casos em que o metal A é o sódio, esse ângulo é de 163° . Quando é composto por potássio, esse ângulo passa para 180° . Esta mudança provoca alterações na energia de *band gap* dos materiais devido à deslocalização da energia, tanto que, tantalatos de sódio e lítio possuem um *band gap* maior do que o tantalato de potássio. Os valores estão apresentados na Figura 3b (LIU, 2007).

A estrutura da perovskita $KTaO_3$ é cúbica devido a seus ângulos de 180° . O tântalo está na sua forma pentavalente Ta^{+5} , raio iônico de 146 pm e número de coordenação seis (XIAOHUI, 2008).

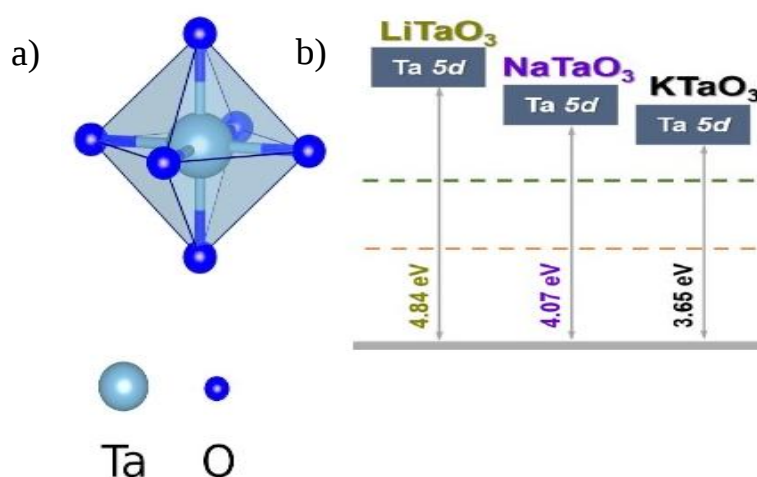


Figura 3 - Tantalatos e *band gaps*: a) octaedro TaO_6 ; b) *band gaps*. Adaptado de ZLOTNIK (2016).

Suas propriedades diversificadas são decorrentes de sua banda de condução, que consiste de um orbital Ta 5d (ZLOTNIK *et al.*, 2016), localizado em uma posição mais energética que a de materiais conhecidos e reportados na literatura como ótimos catalisadores, por exemplo, dos titanatos com orbital Ti 3d (OHTA, 2007). Seu alto potencial da banda de condução pode ser um facilitador de diversos processos, inclusive o fotocatalítico, sendo seu valor de *band gap* um fator de contribuição dessas atividades (LIU, 2007).

Todos esses materiais merecem destaque devido as suas várias funcionalidades e aplicações como: ferroeletricidade, magnéticas, ópticas e fotocatalíticas. Tais propriedades fazem com que esses materiais sejam reportados na literatura como promissores fotocatalisadores para a reação de fotodegradação de poluentes em fase aquosa, geração de hidrogênio, fotorredução de CO₂ e propriedades ferroelétricas (BAJOROWICZ, 2015).

3.1.2 Niobato de potássio

A perovskita formada pelo nióbio, KNbO₃, é descrita como tendo propriedades como: ferroeletricidade, ópticas, piezoelétricas e constante dielétrica moderada. Esta diversificação permite o uso desse material para aplicações em fotocatalisadores, fotorredução de CO₂ e produção de hidrogênio pela quebra das ligações sigma da água (WANG, 2016; YAN, 2013). Em termos de simetria, pode assumir diversas estruturas, passando por romboédrica, ortorrômbica e cúbica. Essa mudança depende de vários fatores, dentre eles temperatura e as rotas utilizadas para obtenção (GOLOVINA *et al.*, 2013; CHAIYO *et al.*, 2011).

Os niobatos alcalinos do tipo LiNbO₃, NaNbO₃ e KNbO₃ contendo cátions Nb⁺⁵ possuem sensibilidade no UV, com a participação do orbital d⁰ atuando na banda de condução do semicondutor. Trabalhos publicados por Jiang (2013), e Shi (2012), reportam que estas perovskitas fazem parte de uma série promissora de fotocatalisadores, que podem induzir a quebra fotocatalítica da água, redução de CO₂ e também agir na decomposição de contaminantes orgânicos com o uso de radiação.

Se tratando de semicondutores, em especial o da perovskita do KNbO₃, são reportados na literatura os valores de *band gap* de 3,14 eV (LIU *et al.*, 2007) obtido através do método hidrotermal, e o valor de 3,12 eV (SHI *et al.*, 2012) através do estado sólido.

3.1.3 Niobato-tantalato de potássio

Os íons Nb⁺⁵ e Ta⁺⁵ possuem semelhança quanto ao tamanho dos seus raios iônicos, sendo 145 pm e 146 pm, respectivamente. A semelhança persiste quando se observa seus raios covalentes com valor de 137 pm e 138 pm, respectivamente (SINHA *et al.*, 2012). Tais similaridades torna possível a síntese de soluções sólidas envolvendo estes elementos.

Entretanto, é reportado que mudanças estruturais podem acontecer dependendo da proporção molar entre Ta e Nb. Esta mudança faz com que as estruturas passem de ortorrômbica, tetragonal e cúbica (WEN *et al.*, 2008).

Ao abordar os orbitais, o tântalo possui orbitais de fronteira 5d, que são mais energéticos e possuem uma extensão espacial maior quando comparado ao orbital 4d do nióbio, que estão em sobreposição espacial com o orbital 2p do oxigênio (FERRIANI *et al.*, 2017). Em outras palavras, os níveis 5d do tântalo e o 4d do nióbio possuem um estado mais negativo de potencial redox H^+/H_2 que o TiO_2 , material bastante conhecido na literatura. Isso pode facilitar a separação e a transferência de cargas fotogeradas para uma reação redox. Sua alta atividade fotocatalítica também está relacionada com a estrutura dos octaedros compartilhados BO_6 ($B = Ta, Nb$), permitindo uma fácil migração e separação do par elétron/buraco que foram fotogerados. No caso dos tantalatos, é pertinente relatar que os ângulos de ligação Ta – O – Ta é um dos principais fatores que influenciam a atividade fotocatalítica, auxiliando na deslocalização da energia. Em termos de comparação, a ligação BO_6 na estrutura ortorrômbica, tetragonal e cúbica está ilustrada na Figura 4.

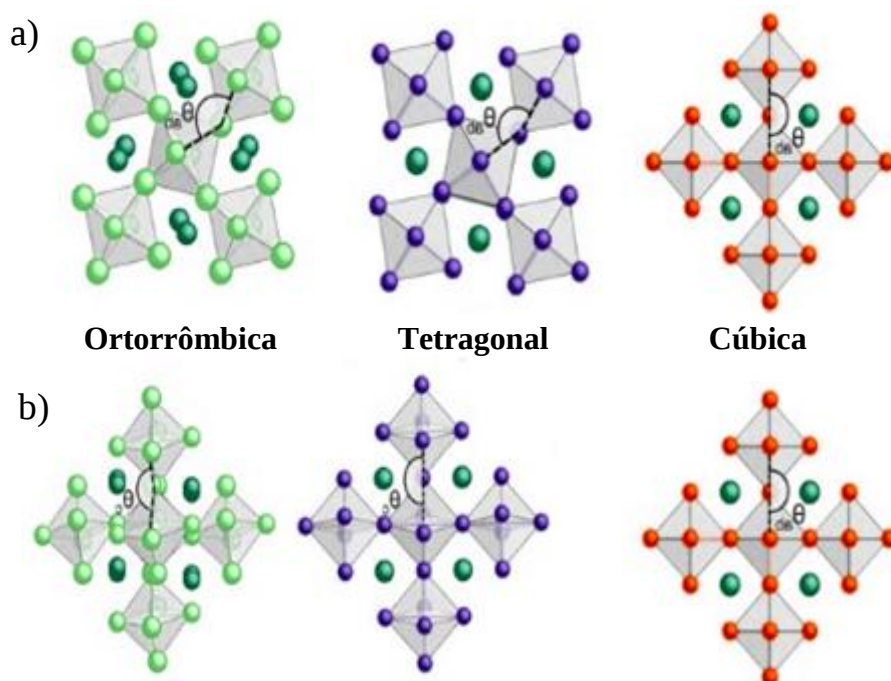


Figura 4 - Ângulos BO_6 em estruturas perovskitas. a) Vista de cima; b) Vista lateral. Adaptado de LIU(2018)

Assim, sua banda eletrônica e sua disposição cristalográfica presentes nesses óxidos complexos, consistem de cátions metálicos d^0 que são benéficas às reações fotocatalíticas. De fato, os tantalatos e niobatos do tipo perovskita têm sido relatados como uma série de fotocatalisadores que podem induzir não apenas a divisão fotocatalítica da molécula da água, mas também promover a decomposição oxidativa de contaminantes orgânicos não biodegradáveis sob irradiação ultravioleta (ZLOTNIK *et al.*, 2016).

3.1.4 Óxidos metálicos em solução aquosa

Óxidos metálicos, em solução aquosa, o metal possui uma deficiência de coordenação. Este fato faz com que os metais busquem suprir esta necessidade coordenando-se com moléculas de água através da quimissorção do tipo dissociativa. A ligação hidrogênio-oxigênio é rompida, deixando disponível o hidrogênio que irá se coordenar com o oxigênio presente na camada superficial do material. Assim, a superfície do material estará toda coberta com radicais hidroxila, porém, diferentes, uma vez que há ligações OH^- com o oxigênio vindo da água adsorvida e ligações OH^- com o oxigênio presente em toda extensão da superfície do material (SALAZAR, 2010; GENESTE, 2009; SALVADOR, 2007; MCCAFFERTY, 1998; STUMM, 1992). O processo está ilustrado na Figura 5.

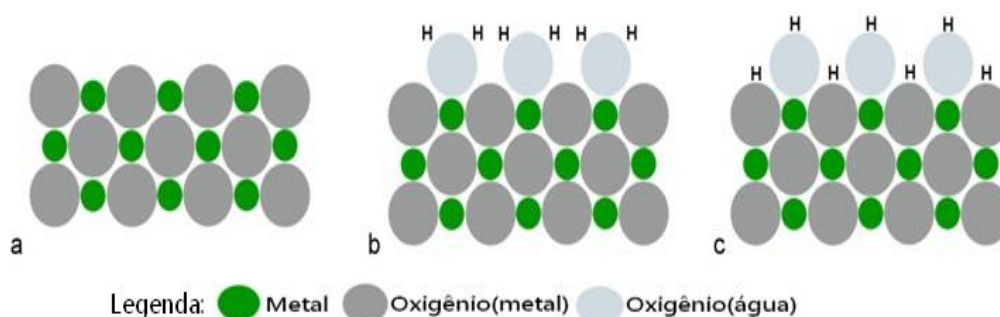
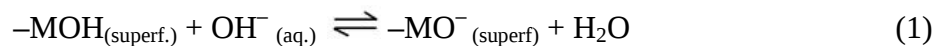


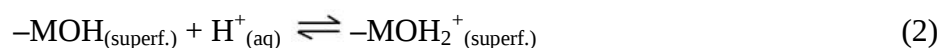
Figura 5 - Corte transversal da camada superficial de um óxido metálico em solução aquosa. a) Menor número de coordenação; b) Quimissorção dissociativa de moléculas de água; c) Favorecimento energético. Adaptado STUMM (1992).

Os grupos hidroxilas e suas propriedades ácido-base, quando em solução aquosa e presentes na superfície do material, têm a capacidade de determinar a carga predominante na interface deste material. Os grupos $-\text{MOH}$ sendo M o metal, permanecem não-dissociados se o pH da solução aquosa for o mesmo do potencial de carga zero (PCZ) do óxido metálico. Se

o meio reacional estiver com um pH acima do PCZ do material, ou seja, mais básico, a superfície adquire carga negativa devido à dissociação dos grupos hidroxila do metal. A equação química deste processo está apresentada na Equação 1.



Por outro lado, se o pH do meio reacional é menor do que o PCZ do óxido metálico, a interface deste material adquire carga positiva em sua extensão devido ao processo de atração entre o próton presente na solução aquosa e a hidroxila do grupo $-\text{MOH}$ (MCCAFFERTY, 1998). Este processo é representado pela Equação 2.



A determinação do PCZ permite interpretar o comportamento da superfície do material frente a soluções com diferentes valores de pH, em contato com o mesmo.

3.2 Métodos de síntese

Os principais métodos de síntese encontrados na literatura para a obtenção das perovskitas contendo apenas nióbio estão apresentados na Tabela 1, apenas tântalo na Tabela 2 e as que possuem os dois elementos em sua estrutura consta na Tabela 3.

Tabela 1 - Principais métodos de síntese do KNbO_3

Métodos de síntese do KNbO_3	Referências
Hidrotermal	YU <i>et al.</i> , 2018
Estado-sólido	ZLOTNIK <i>et al.</i> , 2016
Estado-sólido	HAIFENG <i>et al.</i> , 2012
Estado-sólido	KINOSHITA <i>et al.</i> 2012
Método sol-gel	CHEN <i>et al.</i> , 2011
Estado-sólido	YAMAZOE <i>et al.</i> , 2011
Precusores poliméricos	WEBER <i>et al.</i> , 2005

Tabela 2 - Principais métodos de síntese do KTaO_3

Métodos de síntese do KTaO_3	Referências
Hidrotermal	CHEN <i>et al.</i> , 2018
Hidrotermal	SHAO <i>et al.</i> , 2017
Estado-sólido	ZLOTNIK <i>et al.</i> , 2016
Estado-sólido	TAISH <i>et al.</i> , 2013
Estado-sólido	GLINGEK <i>et al.</i> , 2011
Hidrotermal	YUN <i>et al.</i> , 2010
Solvothermal	YU <i>et al.</i> , 2004

Tabela 3 - Principais métodos de síntese do $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Métodos de síntese do $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$	Referências
Estado-sólido	LI <i>et al.</i> , 2017
Estado-sólido	GERONIMO <i>et al.</i> , 2016
Estado-sólido	LIU <i>et al.</i> , 2016
Estado-sólido	DIANTONIO <i>et al.</i> , 2001
Hidrotermal	MANN <i>et al.</i> , 2010
Hidrotermal modificado	ZHANG <i>et al.</i> , 2015
Estado-sólido	WEN <i>et al.</i> , 2008

Após o levantamento bibliográfico, foi possível perceber que o método do estado-sólido é o mais recorrente como forma de síntese dos materiais.

3.2.1 Reação do estado-sólido

A reação do estado-sólido ou método cerâmico consiste na mistura mecânica de óxidos e/ou carbonatos para ter uma homogeneização, aumento da superfície de contato e faz uso de temperaturas de calcinação em torno de 1000 °C. A mistura deve respeitar a proporção estequiométrica dos reagentes envolvidos e sua quebra pode prejudicar a formação do material desejado. Para este tipo de síntese é preciso bastante atenção na pesagem do material e cuidados com a contaminação durante o processo de homogeneização. Geralmente essa homogeneização é feita em um moinho de bolas, mas também pode ser feito através do uso de

almofariz e pistilo, de preferência de ágata, se o pó já for bastante fino (BLAKELY *et al.*, 2013).

O método cerâmico apresenta a vantagem de ser simples, ter alto rendimento do material desejado e normalmente utilizar reagentes estáveis à temperatura ambiente. Por outro lado, esta rota de síntese apresenta dificuldades quando se trata do emprego de altas temperaturas por longos períodos, fazendo com que reagentes voláteis quebrem a estequiometria do material quando aquecidos. Outra desvantagem é a possibilidade de contaminação dos reagentes no uso do moinho de bolas (COSTA, 2009).

Taish *et al.*,(2013) sintetizaram o KTaO_3 através do estado-sólido, partindo dos precursores K_2CO_3 e Ta_2O_5 e etanol como solvente. A calcinação aconteceu na temperatura de 900 °C por 3h, em atmosfera de oxigênio. Já no trabalho de Glingek *et al.* (2011) é relatada a obtenção do material através dos mesmos precursores, levando-os a uma temperatura de 800 °C por 4h.

No trabalho de Choi *et al.*,(2008) o material KNbO_3 é sintetizado utilizando como precursores o K_2CO_3 e Nb_2O_5 e mantendo a relação de 1:1 entre os precursores. A homogeneização acontece em almofariz de ágata. Posteriormente, foram feitas pastilhas com o pó. O aquecimento ocorreu a uma temperatura de 925 °C por 10h. Fu *et al.*,(2016) obtiveram o material partindo dos mesmos precursores, mas, dessa vez, utilizando álcool etílico como solvente para a homogeneização. A mistura sofreu um leve aquecimento para a evaporação do álcool. Antes da calcinação foram feitas pastilhas e, em seguida, levadas a uma temperatura de 900 °C por 24h.

Os materiais contendo nióbio e tântalo $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ foram sintetizados no trabalho de Geronimo e Bornand (2016) partindo dos mesmo precursores citados anteriormente, realizando a homogeneização em almofariz e pistilo de ágata e, posteriormente, levando a mistura para a calcinação a temperatura de 1.150 °C por 4h.

Uma das formas de avaliar as atividades fotocatalíticas das perovskitas citadas, é através da sua aplicação no processo de fotocatalise heterogênea que representa um tipo dos processos oxidativos avançados.

3.3 Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) quando aplicados ao tratamento de efluentes, são capazes de produzir diversas modificações no meio de atuação, como mudanças nas estruturas químicas dos contaminantes, conforme Teran (2014). Através da formação dos radicais hidroxilas, que são altamente reativos e não seletivos, a espécie possui capacidade de oxidar e decompor várias espécies. Essa formação de radicais hidroxilas com alto poder oxidante é capaz de reagir com uma classe ampla de compostos orgânicos e inorgânicos (URZEDO, 2008).

O radical livre hidroxila ($\text{OH}\bullet$) é não seletivo, isso faz dele um potencial para degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, gerando água e gás carbônico, sendo essa característica uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes. Os radicais surgem de oxidantes como peróxido de hidrogênio ou ozônio. Quando associado à irradiação ultravioleta ou visível, ou como materiais semicondutores aumentam sua eficiência. Existem vários caminhos diferentes para a geração do radical livre hidroxila ($\text{OH}\bullet$) nos diferentes tipos de POAs, faz-se necessário a escolha do processo de acordo com cada meio reacional (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Dentre os diversos tipos de POAs, tem-se os químicos, fotoquímicos, sonoquímicos, e eletroquímicos. Há ainda, a possibilidade de combinação entre eles para que em conjunto aumentem sua eficiência. Os POAs apresentam vantagens como o forte poder oxidante do radical, a mineralização dos poluentes e a oxidação de espécies inorgânicas. Todos os POAs apresentam em comum a participação do radical hidroxila (ARAÚJO *et al.*, 2016)

Em especial, POAs fotoquímicos são simples e eficientes, podendo despoluir águas e reagir com os poluentes orgânicos. A combinação da irradiação UV com materiais semicondutores e catalisadores como o dióxido de titânio TiO_2 também aumentam sua eficiência. Além disso, é possível originar diversos tipos de POAs fotoquímicos capazes de degradar ou destruir poluentes através da foto-decomposição utilizando irradiação UV, excitação e degradação de moléculas de poluentes. A oxidação por ação direta de H_2O_2 e O_3 e oxidação por fotocatalise com um catalisador produzindo radicais hidroxila (ARAÚJO *et al.*, 2016).

A geração do radical hidroxila pode ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo, assim como em sistemas que possuam fonte de radiação incidente, visível ou não. Dentre os

processos heterogêneos irradiados é possível destacar a fotocatalise heterogênea e para processos homogêneos não irradiados, temos os processos Fenton. O processo pode ser considerado direto quando o ataque à molécula orgânica acontece por meio da ação dos pares elétron/buraco (redução/oxidação), ou processo pode seguir o caminho indireto que envolve a geração de radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) que podem diminuir os níveis de poluentes orgânicos em solução aquosa. (MUNTER, 2001).

A Tabela 4 apresenta o potencial padrão de redução das principais espécies oxidantes empregadas na decomposição de poluentes. As hidroxilas possuem maior potencial de redução do que as demais espécies.

Tabela 4 Potencial padrão de redução as principais espécies oxidantes (SHIN, 2008).

Espécies	E^0 (V)
Radical hidroxila, $\text{HO}^\bullet$	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical peridroxil, $\text{HO}_2^\bullet$	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

Os compostos orgânicos uma vez oxidados pela ação dos POAs, podem se tornar mais facilmente biodegradáveis. Os POAs são limpos e não seletivos, podendo atuar seja em fase aquosa, gasosa ou adsorvida em uma matriz sólida (TEIXEIRA *et al*, 2004).

Neste contexto, a utilização da fotocatalise heterogênea tem se mostrado uma técnica eficaz na degradação de poluentes, por apresentar a mineralização de diversos compostos orgânicos (RAUF; ASHRAF, 2009).

3.3.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um tipo de POA que utiliza a foto-indução e atua sobre o catalisador sólido (superfície e suspensão) semicondutor, sob irradiação UV ou luz visível. Os semicondutores são materiais que apresentam descontinuidade energética entre as bandas de

valência e de condução, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, gerando dessa forma, um par elétron/buraco. Os não-condutores apresentam uma descontinuidade energética grande entre as bandas de valência e condução, dificultando a transição eletrônica e os condutores apresentam uma continuidade entre os níveis energéticos. A Figura 6 apresenta esquematicamente os três tipos.

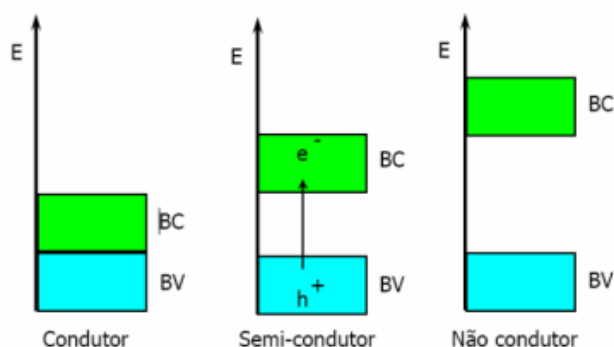
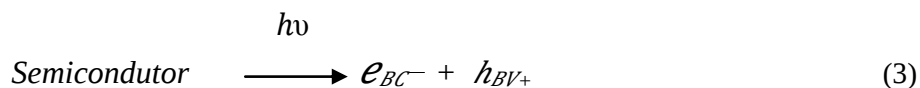


Figura 6 - Níveis energéticos dos condutores, semi-dondutores e não-condutores. Adapt. TEIXEIRA *et al.*, (2004); SANTOS (2010).

Assim, em semicondutores há uma descontinuidade de energia entre a banda de valência com energia mais baixa e a banda de condução com energia mais alta. Quando a energia de irradiação é igual ou maior do que a energia de *band gap*, que é a diferença de energia entre as bandas valência e condução, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução gerando buracos, e como consequência originando um par elétron/buraco, onde (h_{BV+}) são os buracos da banda de valência e (e_{BC-}) são os elétrons gerados na banda de condução, conforme equação (3).



Estas espécies tendem a realizar uma recombinação diretamente, ou migrar para a superfície do semicondutor, proporcionando reações de oxidação-redução. As reações de oxidação podem acontecer entre o buraco da BV e os grupos hidroxila ou água formando radicais hidroxila, conforme as equação (4) e (5).





Já as reações de redução podem ocorrer entre o elétron e o oxigênio, gerando reações que levam o aparecimento do radical hidroxila, representado na Equação (6) e (7) (ANGELO *et al.*, 2013). Os radicais formados podem, em seguida, reagir com o corante em questão, formando outras espécies e, conseqüentemente, promovendo a descoloração do corante Equação (8).



Além disso, para um semicondutor ser considerado um bom catalisador, deve-se apresentar algumas particularidades como: elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, cristalinidade do material, natureza e quantidade de grupos ou espécies presentes na superfície do semicondutor (SILVA, 2014).

A fotocatalise heterogênea permite a mineralização de inúmeras espécies químicas, porém há algumas contrapartidas que limitam o tratamento em escala industrial: necessidade de fontes artificiais de radiação pois fotocatalisadores apresentam um *band gap* como energia dentro da região ultravioleta; dificuldades na penetração da radiação no meio de reação; dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões e dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala (KUNZ *et al.*, 2002).

Por se tratar de um POA o mecanismo também segue os princípios de serem do tipo direto ou indireto. No mecanismo direto, os elétrons/buracos fotogerados podem interagir com as moléculas orgânicas que estão adsorvidas sobre a superfície do material utilizado como catalisador, conduzindo a formação de uma espécie reativa, em seguida, devido a sua alta reatividade, atua na degradação do corante, ou no processo de recombinação.

Tratando-se do mecanismo indireto, os elétrons podem interagir com moléculas receptoras, tais como oxigênio adsorvido sobre a superfície ou dissolvido em água, conduzindo assim à formação do radical superóxido. Por sua vez, os buracos fotogerados podem oxidar as espécies OH⁻ ou H₂O, formando radicais livres (OH[•]), que são considerados

um agente oxidante forte reagindo compostos orgânicos e corantes têxteis (SALES *et al.*, 2014).

3.4 Corantes têxteis

Existe uma grande variedade de corantes, em especial, estão os do tipo azo corantes. Este tipo de corante é o mais empregado em indústrias têxteis. Mais da metade dos corantes utilizados em todo o mundo são corantes do tipo azo relatados por Ajmal *et al.*, (2014); Kunz, (2002) e podem ser caracterizados por possuírem o grupo (-N=N-) ligado a sistemas aromáticos como benzeno ou naftaleno (CATANHO, 2006). A representação da molécula do corante RNL, com destaque para o grupo azo, está ilustrada na Figura 7.

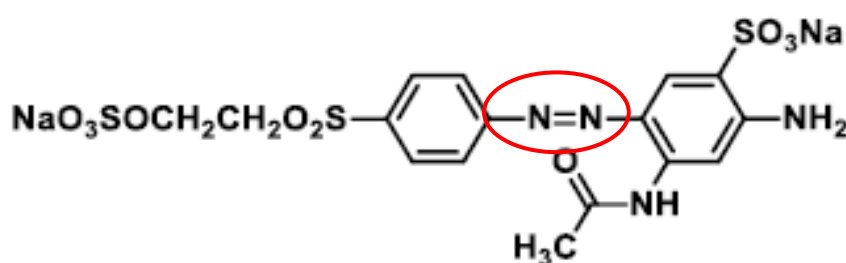


Figura 7 - Estrutura do corante remazol amarelo ouro. Adaptado de TEIXEIRA (2011).

Com o aumento da demanda do uso dos corantes sintéticos, há uma maior preocupação com a quantidade de efluentes contaminados, sendo as indústrias têxteis, as fábricas de papel, de couro e plásticos as principais poluidoras. Sem o tratamento prévio adequado tais corantes poluem rios e lagos, entre outros ecossistemas, como relata Wang *et al.*, 2014. Ainda tratando-se dos resíduos de indústrias têxteis, Catanho *et al.* (2006) aponta que tais resíduos geralmente são dotados de uma coloração forte, e, uma vez em ambientes aquáticos, podem gerar interferências em diversos processos encontrados nesses meios, como a fotossíntese, além do potencial de serem carcinogênicos e/ou mutagênicos, bem como seus subprodutos. Algumas características do corante RNL estão apresentadas Tabela 5.

Tabela 5 - Características do corante remazol amarelo ouro (TEIXEIRA, 2011).

Características	Corante (RNL)
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₁₀ S ₃ Na ₂
Massa molecular (g/mol)	566

pKa	(3,0); (3,5) e (6,0)
λ máx (nm)	411
Nomenclatura	Bis-sódio((4-((2-acetamido-4-amino-5-sulfonatofenil)diaznil)fenil)sulfonil)etilsulfato

3.4.1 Fotodescoloração de corantes têxteis como reação modelo

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que abordam o processo de descoloração de efluentes têxteis, tais como biológico (LEE, 2003), precipitação química, oxidação química, adsorção e suas combinações (TUNAY, 1996) e processos oxidativos avançados comumente chamados de POA (KUNZ *et al.*, 2002).

As águas residuais provenientes tanto do uso doméstico como industrial, é um dos problemas que têm se destacado devido ao aumento da preocupação ambiental no tocante a contaminantes químicos, tais como metais, corantes e hidrocarbonetos aromáticos. Estes tornam-se meios de contaminação dos sistemas naturais conforme Pandoli *et al.* (2015). O mesmo autor relata sobre os processos considerados inovadores dentro da vertente da química verde que buscam alternativas para uma mudança ambientalmente sustentável, como o já citado POA que se dividem em fotocatalise homogênea e heterogênea. No processo heterogêneo, a partir da utilização de um semicondutor, tem-se a geração de um radical hidroxila (OH[•]), que atua na degradação de poluentes orgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

As reações de fotodescoloração podem se processar através do mecanismo direto e do indireto. Para o primeiro caso, o mecanismo direto ocorre em função da transferência do par elétron/buraco diretamente para a molécula do corante adsorvida no catalisador. Como os testes de adsorção tiveram um percentual de descoloração desprezível, isto é um indicativo de que este mecanismo não esteja ocorrendo. No segundo caso, o mecanismo indireto, é o processo em que o par elétron/buraco forma radicais hidroxila vindos da água que interage com a superfície do material para formar estes radicais. O trabalho de Salvador (2007) sugere que estes radicais fotogerados pelo trapeamento (armadilha) do buraco para os radicais hidroxila provenientes da água que está adsorvida em átomos terminais, são considerados ativos nos processos que envolvem reações fotocatalíticas de oxidação primária, com solução aquosa de óxido metálico. O radical hidroxila também pode surgir a partir do elétron fotogerado formando peróxido e produzindo 2OH⁻

Na literatura, o trabalho de Salazar (2010), reporta que, quando há envolvimento de radicais hidroxila no processo de fotodescoloração, é prudente considerar o estudo em um pH mais ácido do que meio reacional e avaliar sua dependência. Assim, quando a origem dos radicais ocorre pelo trapeamento, desta vez, dos buracos livres fotogerados levando em conta grupos hidroxila superficiais, admite-se que os buracos reagem de maneira mais eficaz com esses grupos carregados negativamente. O buraco caminha para a superfície negativa. Esta situação é predominante em pH neutro ou alcalino. Em outras palavras, no pH do potencial de carga zero(PCZ) do óxido metálico e no pH acima do PCZ.

Os radicais hidroxila na superfície que estão aptos a iniciar o processo de descoloração também podem ser formados em maior quantidade em pH neutro ou alcalino. Assim, esta formação é significativamente comprometida em pH ácido, devido as altas concentrações de H^+ em solução. Logo, em pH ácido a superfície do material está positiva, o buraco formado não irá para a superfície por razões eletrostáticas e mesmo indo para a superfície e formando o radical hidroxila, o mesmo reagiria com espécies H^+ e a hidroxila não seria formada.

Capítulo IV

Metodologia

4. METODOLOGIA

No presente trabalho, a síntese dos materiais $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ onde $0 \leq x \leq 1$ foi realizada através da reação do estado-sólido. Os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Reagentes utilizados nas sínteses

Reagentes	Fórmula química	Fabricante	Pureza
Óxido de tântalo	Ta_2O_5	Vetec	99,9%
Óxido de nióbio	Nb_2O_5	CBMM	99,9%
Carbonato de potássio	K_2CO_3	Vetec	99,5%
Corante RNL	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_{11}\text{S}_3\text{Na}_2$	Dystar	-

4.1 Síntese dos materiais

Foram sintetizados cinco materiais com diferentes proporções de tântalo e nióbio. De acordo com a Tabela 7, pode-se observar a proporção em moles de nióbio e tântalo de cada material, bem como a respectiva identificação utilizada neste trabalho.

Tabela 7 - Proporção em moles de nióbio e tântalo de cada material

Material	Representação estequiométrica	Nióbio(%)	Tântalo(%)	Identificação utilizada
1	KNbO_3	100	0	KNbO_3
2	$\text{KNb}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_3$	75	25	KNT25
3	$\text{KNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$	50	50	KNT50
4	$\text{KNb}_{0,25}\text{Ta}_{0,75}\text{O}_3$	25	75	KNT75
5	KTaO_3	0	100	KTaO_3

Para a obtenção de cada material, os óxidos precursores Ta_2O_5 , Nb_2O_5 e K_2CO_3 foram passados, individualmente, em uma peneira de 200 mesh. Após o peneiramento, a massa dos reagentes foram, então, medidas, respeitando a devida proporção estequiométrica de sua composição.

Apenas para o precursor do potássio, K_2CO_3 foi acrescido um excesso de 10% em massa para compensar sua perda devido a sua volatilidade frente a altas temperaturas e, assim,

manter sua proporção no material. A etapa seguinte à pesagem foi a homogeneização dos precursores com o auxílio de um almofariz e pistilo de ágata por 15 minutos. Neste trabalho, foi realizada a etapa de conformação(pastilhas) após a etapa de homogeneização para proporcionar um maior contato entre as partículas antes da calcinação.

Para formar as pastilhas, a mistura é colocada em uma prensa e submetida a uma pressão axial de compactação de 40 kgf/cm^2 por 3 minutos. Cada pastilha tem massa de aproximadamente 0,5g. A Figura 8 mostra as pastilhas finalizadas. Devido à limitação do recipiente, foi necessário quebrar as pastilhas para que o processo de distribuição da temperatura seja o mais homogêneo possível.



Figura 8 - Material pré-calcinação. Fonte: próprio autor.

Após esta etapa, as pastilhas são levadas para calcinação sob a temperatura de 950°C por 4 horas, com a taxa de aquecimento de 10°C/min .

Posteriormente, as pastilhas já calcinadas foram trituradas com o auxílio do almofariz e teve início o processo de lavagem. Esta etapa consiste em 30 mL de água destilada em um tubo de centrífuga e agitação manual para que o material se misture bem com a água. Feito isso, verifica-se o pH do sobrenadante com uma fita de pH. Este procedimento é realizado até que o pH básico do sobrenadante, devido à possíveis excessos do óxido de potássio, seja igual ao da água destilada colocada inicialmente.

Em seguida, o material é separado com o auxílio de uma centrífuga por 15 minutos a 5.000 rpm. Na sequência, retira-se o sobrenadante e o material decantado é colocado na estufa com temperatura de 80°C por 2h. Após a secagem, foi executado um novo peneiramento a 200 mesh e, por fim, realizadas as caracterizações. O fluxograma ilustrado na Figura 9 resume a sequência das etapas de obtenção dos materiais.

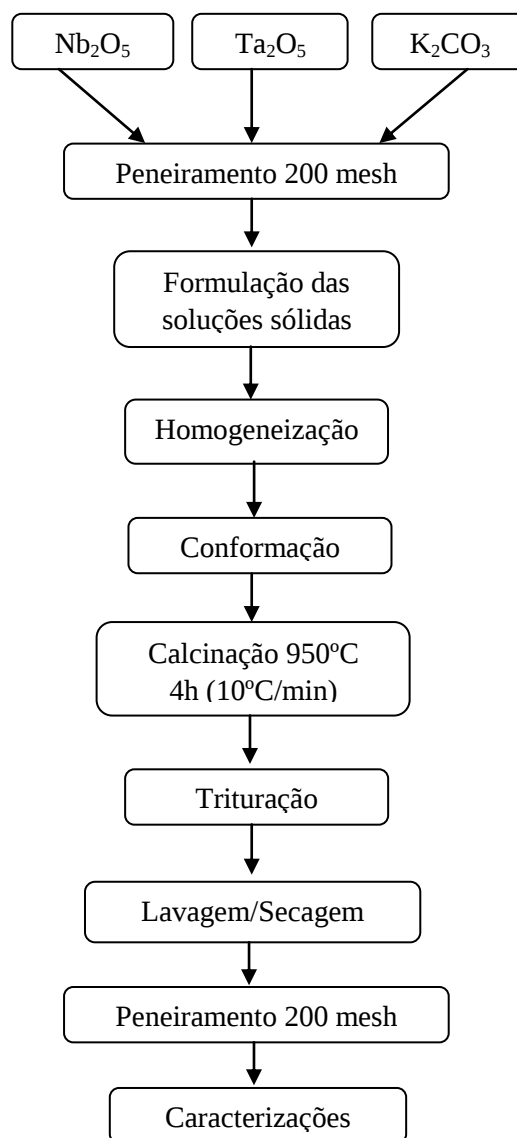


Figura 9 – Representação esquemática da rota de síntese.

4.2 Técnicas de caracterização

Técnicas de caracterizações foram utilizadas para identificar e avaliar a formação dos materiais, tanto pela sua parte estrutural quanto pela sua composição. Dentre as técnicas existentes, foram utilizadas as de: difração de raios - X (DRX), fluorescência de raios - X (FRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-VIS), área superficial específica (BET), fotoluminescência (PL) e potencial de carga zero (PCZ).

4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A análise da difração de raios-X (DRX) foi realizada pelo método do pó em um equipamento marca Shimadzu, modelo LabX XRD-6000, na faixa de $2\theta = 10 - 80^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e contagem de 2,0 s por passo, utilizando o $K\alpha$ de cobre ($k\alpha=1,54056 \text{ \AA}$) é a fonte de radiação monocromatizada e filtro $K\beta$. Com este equipamento foi possível obter informações sobre as fases cristalinas do material, tamanho de cristalito, largura de pico a meia altura (FWHM) e os parâmetros de rede, além do volume da célula unitária. Os resultados experimentais são comparados com as fichas cristalográficas JCPDS.

Os parâmetros de rede foram calculados com o auxílio do software REDE 93 desenvolvido na UNESP de Araraquara. Também foi utilizada a carta JCPDS 00-032-0822 para o KNbO_3 e os picos referentes aos planos h k l (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 1) e a ficha JCPDS 00-38-1470 para o KTaO_3 e os mesmos planos.

A largura de pico a meia altura (FWHM) foi calculado a partir do pico principal (1 0 0) utilizando o software Peak Fit. O tamanho do cristalito foi obtido utilizando a Equação de Scherrer manipulando as Equações (9) e (10).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (10)$$

Onde:

D= tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética $\text{CuK}\alpha$;

θ = ângulo de difração;

β = largura da meia altura do pico de difração;

B = largura a meia altura experimental do pico da amostra a ser analisada;

b = largura de pico a meia altura padrão.

O volume da célula foi calculado a partir dos dados obtidos do software REDE 93, respeitando a diferença de parâmetro de acordo com cada estrutura: ortorrômbica com $a \neq b \neq c$; tetragonal $a = b \neq c$ e cúbica $a = b = c$ utilizando a Equação(11).

$$V = a.b.c \quad (11)$$

Onde: a, b e c são os parâmetros de rede em $\text{\AA}$.

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

As análises foram realizadas em um equipamento IR PRESTIGE-21 da marca Shimadzu. O procedimento da análise com pastilhas de KBr com 1% em massa do material sob pressão de 80 kN/mm². Esta técnica foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, suas frequências vibracionais e assim investigar as possíveis espécies químicas presentes em cada material sintetizado. A leitura foi realizada na faixa de 400 a 4.000 cm⁻¹. As análises foram feitas no NPE-LACOM/UFPB *Campus-I*.

4.2.3 Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas com um equipamento do tipo Raman Confocal scanning Near-Field Optical Microscopy Sistem Alpha 300 S/Witec com laser de Nd:YAG e potência de 150 mW fornecendo de onda de 514 nm com resolução espectral de 4 cm⁻¹ na faixa de 0-100 cm⁻¹. As análises foram feitas no NPE-LACOM/UFPB *Campus-I*.

4.2.4 Espectroscopia na região do ultravioleta (UV-VIS)

As medidas de UV-Vis para os materiais foram realizadas no espectrofotômetro UV-2550 da marca SHIMADZU no modo de reflectância difusa. Foi empregado o modo contínuo, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. O cálculo do *band gap* foi feito através das curvas obtidas de acordo com o método proposto Kubelka-Munk (MALCIC *et al.*, 2011), descrito na Equação(12).

$$(\hbar\nu F(R_{\infty}))^{1/n} = A(\hbar\nu - E_g) \quad (12)$$

Sendo:

$\hbar$ = constante de Planck

ν = frequência de vibração;

A= coeficiente de absorção

$F(R_{\infty})$ = Função de Kubelka-Munk

E_g = energia de *band gap*(eV)

$n= 1/2$ admitindo transição(*band gap*)direta permitida

Para as medidas das amostras referentes a solução do corante, todas as alíquotas retiradas do sistema fotocatalítico foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2550, da marca SHIMADZU, no modo de absorção para monitorar a redução da banda atribuída a ligação azo ($-N=N-$) em 411 nm. As análises foram feitas no NPE-LACOM/UFPB *Campus-I*

4.2.5 Área superficial específica (BET)

O tratamento das amostras para esta técnica consistiu de aquecimento a 250°C por 2 horas em um Belprepl de marca BEL com fluxo de N_2 gasoso eliminando impurezas adsorvidas na superfície. O equipamento BELSORP-II da BEL JAPAN com isotermas de N_2 gasoso com temperatura de 77K. Para a área superficial é utilizado o método de Brunauer, Emmett e Teller conhecido com BET (BRUNAUER *et al.*, 1938). As análises foram realizadas no LANANO localizado no IFPB *campus* João Pessoa.

4.2.6 Fluorescência de raios-X (EDX)

As amostras foram analisadas no LANANO localizado no IFPB *campus* João Pessoa. O equipamento utilizado nesta técnica é o modelo EDX-7000 da marca SHIMADZU. A metodologia de análise consistiu de padrões internos do software destinado a análises quantitativas do tipo Quantitativo – FP(*Fundamental parameter*) são equações que utilizam parâmetros físicos para o cálculo teórico das intensidade das radiações fluorescentes dos elementos, e as comparando com as intensidades experimentais, possibilitando o cálculo da concentração da amostra (MELQUÍADES, 2007)

4.2.7 Fotoluminescência (PL)

As especificações do equipamento utilizado nesta técnica foi um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a sistema de aquisição constituído de um lock-in SR-530 controlado por computador e um

software específico. O laser de Kr com potência de saída de 220 mW e comprimento de onda de 3,53 eV. As amostras foram analisadas no Instituto de Física da USP, em São Carlos.

4.2.8 Potencial de carga zero (PCZ)

Para esta análise foi utilizado o equipamento de marca Malvern/Zetasiger Nano Series com a leitura do potencial de carga zero utilizando como dispersante a água, viscosidade de 0,88 à temperatura ambiente. Executando 3 medidas para cada amostra analisada. Este procedimento foi feito no CT/UFPB *campus* João Pessoa.

4.3 Testes fotocatalíticos

O sistema fotocatalítico consiste em um compartimento confeccionado em madeira, com paredes internas cobertas com papel alumínio. Suas dimensões são de 50 cm x 50 cm x 50 cm. Este compartimento contém dois pequenos ventiladores de computador em suas laterais, para a entrada e saída de ar, três lâmpadas do tipo UVC 254 nm (4,9 eV) da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF), localizadas na parte superior. A reação ocorre dentro de um reator de quartzo, onde é colocada a solução do corante com a concentração inicial de 10 ppm e mantida sob agitação magnética constante. Para retirar as alíquotas utiliza-se uma mangueira que fica submersa no meio reacional e uma seringa para sucção do líquido, conforme Figura 10.

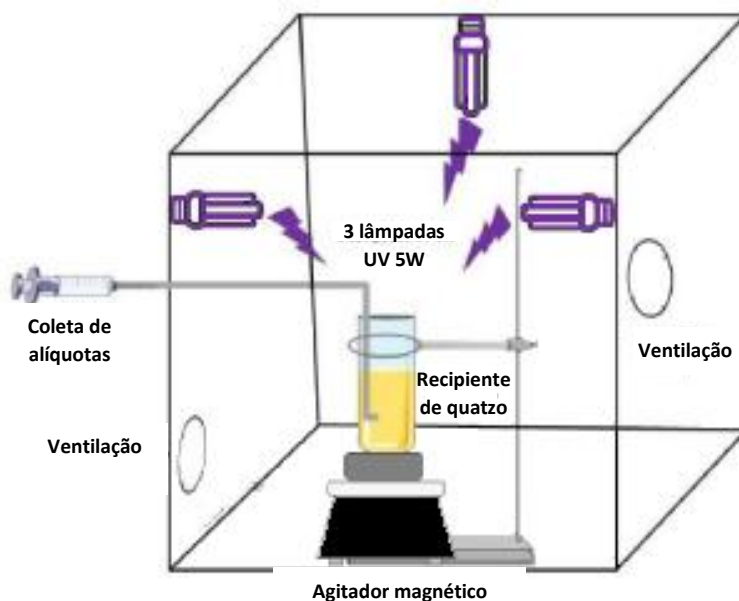


Figura 10 - Reator Fotocatalítico. Adaptado (LIMA, 2016).

Inicialmente, foi realizado o teste de fotólise apenas com o corante e a fonte de radiação. Na qual a concentração do corante 10 ppm e em pH 6 (natural do corante). A cada 30 minutos com o auxílio de uma seringa uma alíquota de 5 mL era retirada, totalizando 8 alíquotas e 4 horas de reação para avaliar a contribuição da radiação da lâmpada na descoloração do corante. Também foi feito o teste de adsorção, apenas corante e material, nas mesmas condições descritas, porém com a adição do material com massa de 66,7 mg, sob agitação e sem a ligar a fonte de radiação. Para os testes fotocatalíticos o procedimento foi o mesmo dos testes de adsorção, porém desta vez a fonte de radiação estava ligada. Todas as alíquotas foram levadas para centrífuga por 15 minutos a 5.000 rpm antes da análise no UV-VIS. Assim, cada material passou primeiramente pelo teste de adsorção e, posteriormente, pelo teste fotocatalítico em pH 6. O acompanhamento da descoloração do corante é feito observando-se a diminuição da intensidade da banda correspondente ao grupo -N=N- (grupo azo) do corante RNL na região de 411 nm (SALES *et al.*, 2014). Para isso, o percentual de descoloração é dado através da Equação(13).

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

Onde :

C_0 = concentração inicial do corante (mgL^{-1}) C_f = concentração final do corante (mgL^{-1})

Capítulo V

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização das sínteses

As sínteses iniciais não passaram pela etapa de pastilhamento, após a homogeneização dos reagentes, o pó foi distribuído uniformemente no recipiente e levado para calcinação. Este procedimento resultou em materiais com fases secundárias ou com baixa cristalinidade. Os difratogramas desses materiais estão apresentados no Apêndice II. Ao incluir a etapa de conformação, os materiais foram obtidos de forma satisfatória e com reprodutibilidade.

Em termos de temperatura, a referência experimental reporta 1.150 °C por 4h (GERONIMO e BORNAND, 2017). Visando diminuir a temperatura de calcinação, todos os materiais foram obtidos na temperatura de 950 °C.

5.2 Caracterização dos materiais

A seguir, serão apresentados os resultados e a contribuição de cada técnica de caracterização para os materiais obtidos.

5.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de todos os materiais KNbO_3 , KNT25, KNT50, KNT75 e KTaO_3 estão apresentados na Figura 11. Os principais planos de difração do material KNbO_3 foram indexados com a ficha cristalográfica JCPDS 00-032-0822 e com estrutura ortorrômbica com grupo espacial ($Cm2m$). O material KTaO_3 possui uma estrutura cúbica e grupo espacial ($Pm-3m$). Os principais planos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 00-38-1470.

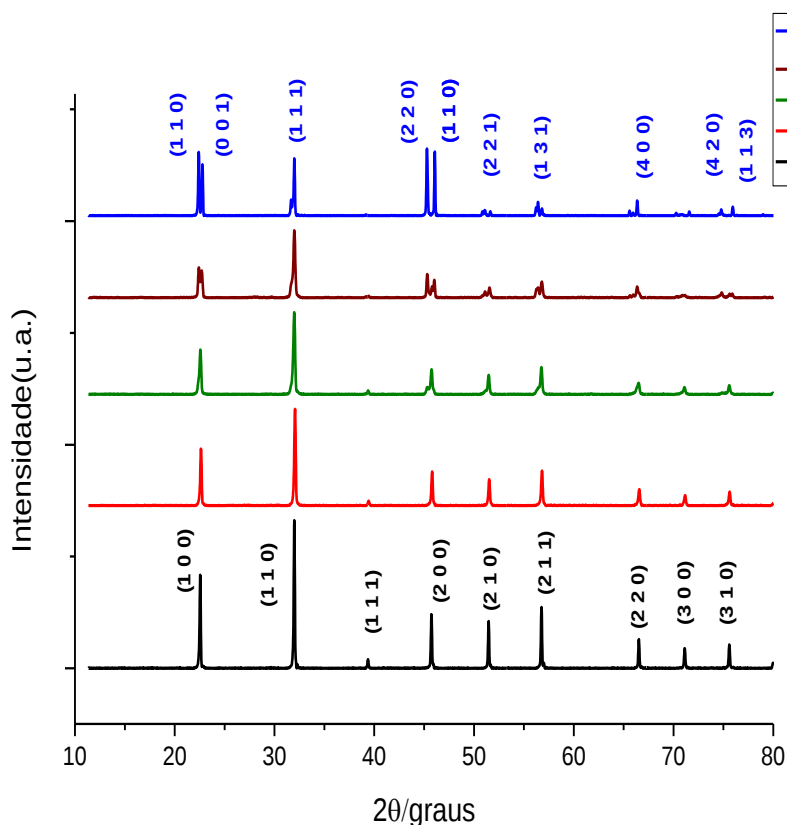


Figura 11 - Difratomogramas dos materiais e indexação dos principais planos de difração para o KNbO_3 e KTaO_3

Nos estudos realizados por Yun *et al.* (2010) foi possível diferenciar os difratogramas do material KNbO_3 com estrutura ortorrômbica do material KTaO_3 com estrutura cúbica. Ao observar os difratogramas no ângulo de difração 2θ entre 45° a 46° pode-se perceber a mudança estrutural sofrida pelos materiais com desaparecimento gradativo dos dois picos característicos da estrutura ortorrômbica, KNbO_3 que correspondem aos planos (2 2 0) e (1 1 0), quando comparado aos difratogramas dos materiais com maior teor de tântalo, desaparecendo por completo no material contendo apenas tântalo, KTaO_3 , que possui uma estrutura cristalina cúbica. Nesse difratograma é possível perceber o surgimento de outro plano de difração (2 0 0) característico da estrutura, conforme observado na Figura 12.

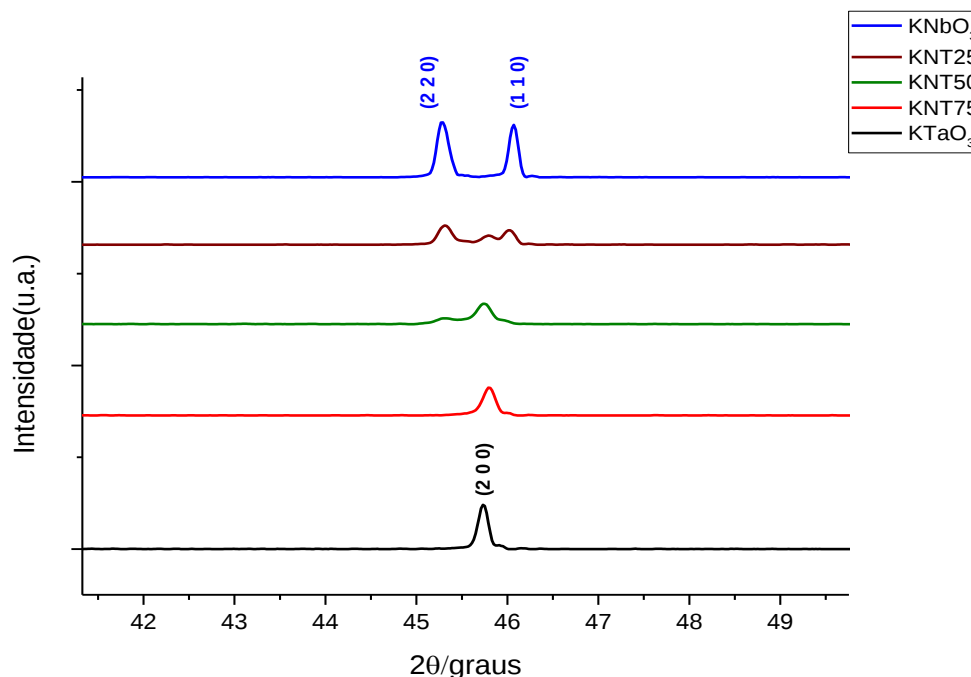


Figura 12 - Ampliação dos difratogramas da transição de fase dos materiais

O mesmo autor ainda discute os difratogramas de todos os materiais. Assim, tem-se que o pico referente ao plano (1 1 1) e ângulo de difração 2θ em torno de 40° diminui gradualmente em cada material até desaparecer por completo no material constituído apenas por nióbio. Pode-se notar também que o ângulo de difração 2θ em torno de 56° , 66° , 71° e 76° graus diminuindo e se dividindo até chegar ao material contendo o nióbio, indicando a estrutura ortorrômbica (WEN, 2008).

Quanto aos parâmetros de redes foram utilizados os picos referentes aos planos $h k l$ (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 1), de acordo com as fichas cristalográficas.

Os valores dos parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho médio do cristalito, largura de pico a meia altura (FWHM) e a estrutura dos materiais estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de rede, volume de célula, FWHM e tamanho de cristalito dos materiais

Materiais	Parâmetros de rede(Å)			Volume da Célula (Å ³)	FWHM(°)	Tamanho do Cristalito (Å)
	a	b	c			
KNbO₃-Teórico*	5,7	5,7	4,0	130		
KNbO₃-Experimental	5,7	5,7	4,0	130	2,6	546
KNT25-Teórico**	5,3	5,3	4,0	112		
KNT25-Experimental	5,1	5,2	3,9	103	2,7	542
KNT50-Teórico**	4,8	4,8	4,0	92		
KNT50-Experimental	4,6	4,6	4,0	85	3,1	489
KNT75-Teórico**	4,4	4,4	4,4	85		
KNT75-Experimental	3,9	3,9	3,9	59	2,4	589
KTaO₃-Teórico*	4,0	4,0	4,0	64		
KTaO₃-Experimental	4,0	4,0	4,0	64	1,4	1099

* Valores obtidos através das fichas cristalográficas.

** Valores obtidos a partir da contribuição percentual dos parâmetros de rede de cada fase .

Pode-se observar que as variações entre os valores teóricos e experimentais dos parâmetros de rede são pequenas. Os valores dos parâmetros de rede calculados para o KNbO₃ e para o KTaO₃ são semelhantes aos encontrados por Zlotnik *et al.*,(2016).

Embora o tântalo e o nióbio possuam raios semelhantes, o material apenas com nióbio tem uma estrutura ortorrômbica e o que possui apenas tântalo tem uma estrutura cúbica, isso evidencia que a mudança de estrutura não está diretamente relacionada com o tamanho do átomo e muito provavelmente com as suas propriedades químicas. A relação FWHM com o tamanho médio do cristalito pode ser visto na Figura 13.

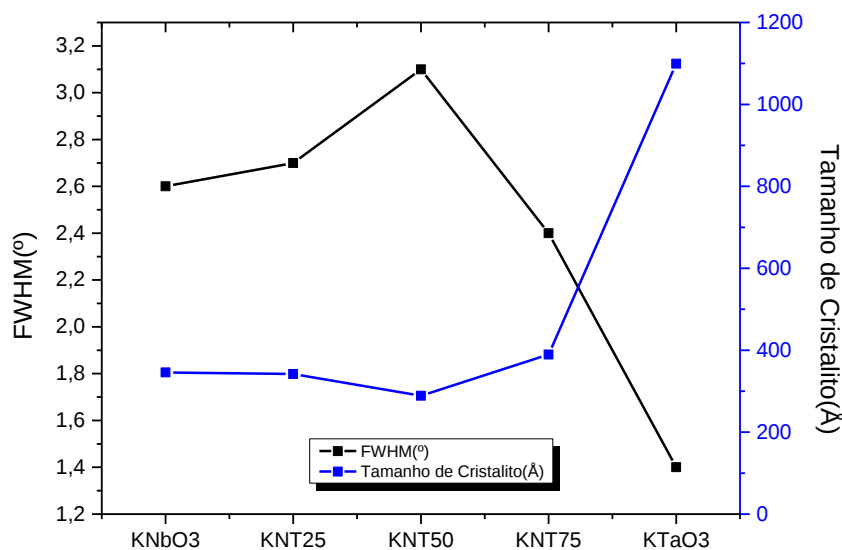


Figura 13- Relação FWHM com o tamanho médio do cristalito.

É possível notar que o KTaO_3 possui o maior tamanho de cristalito 1099 Å, significativamente superior aos demais materiais, assim como e o menor valor de FWHM 1,4 Å indicando uma maior organização a longo alcance, quando comparado com os outros materiais.

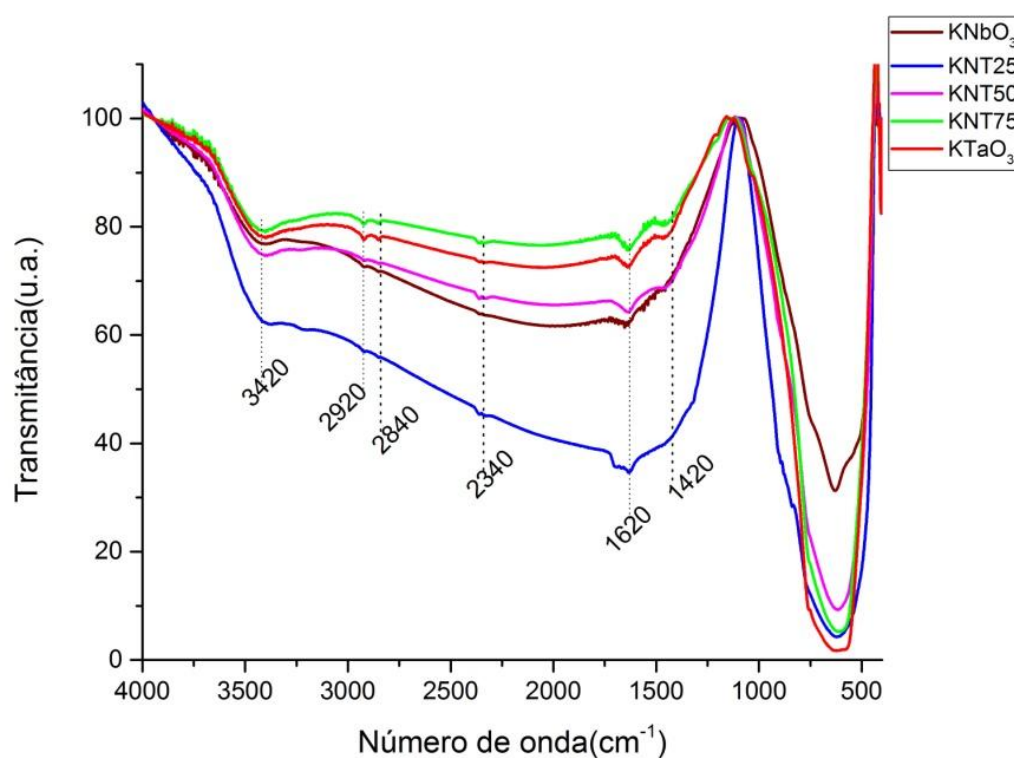
Ainda com base no estudo feito por Wen *et al.* em 2008, o autor associa o alargamento de pico, ou seja, o aumento do FWHM a uma nova mudança de fase observada no material KNT50. O mesmo autor também relata à influência do percentual de nióbio em materiais com tântalo, mostrando que para percentuais de nióbio abaixo de 40% tem-se materiais com estrutura cúbica, para materiais acima de 57% de nióbio tem-se materiais com estrutura cristalina ortorrômbica e materiais entre esses valores, a estrutura tetragonal. Assim, os materiais sintetizados obtidos neste trabalho passam por uma estrutura ortorrômbica, tetragonal e por fim a cúbica conforme Tabela 9.

Tabela 9. Relação do percentual de nióbio e a transição de fase. WEN *et al.*(2008)

Material	Nb(%)	Nb<40%	40%≤Nb≤ 57%	Nb>57%
KNbO_3	100	-	-	Estrutura Ortorrômbica
$\text{KNb}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_3$	75	-	-	Estrutura Ortorrômbica
$\text{KNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$	50	-	Estrutura Tetragonal	-
$\text{KNb}_{0,25}\text{Ta}_{0,75}\text{O}_3$	25	Estrutura Cúbica	-	-
KTaO_3	0	Estrutura Cúbica	-	-

5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de IV dos materiais KNbO_3 , KNT25, KNT50, KNT75 e KTaO_3 estão representados na Figura 14.

**Figura 14** - Espectro vibracional na região do infravermelho.

As bandas em torno de 3.420 cm^{-1} e 1.620 cm^{-1} correspondem a água adsorvida na superfície. O CO_2 está representado pelas bandas em torno de 2.920 , 2.840 , 2.340 e 1.420 cm^{-1} . (WANG, 2016). A banda larga entre 1100 e 400 cm^{-1} está relacionada com as vibrações estruturais do material em estudo. Para uma melhor visualização a Figura 15 compreende somente esta região.

Os modos vibracionais entre os octaedros NbO_6 são representados por bandas não muito bem definidas, em torno de 500 cm^{-1} para o KNbO_3 , indicando um sistema mais tensionado do que o reportado na literatura, em 538 cm^{-1} , por Wang *et al.* (2016). Nas amostras com maiores teores de tântalo, observa-se um deslocamento desta banda para a região em torno de 560 cm^{-1} , indicando uma menor energia do sistema. Tal resultado corrobora aqueles observados pelos difratogramas apresentados no tópico anterior, onde observa-se uma tendência de mudança da fase ortorrômbica para a cúbica, com o aumento do teor de tântalo na estrutura. Isto representa uma diminuição no tensionamento interno da estrutura cristalina, ao substituir-se o nióbio por tântalo.

As bandas em torno de 630 cm^{-1} correspondem a modos vibracionais dentro do octaedro NbO_6 . Já a banda em torno de 750 cm^{-1} corresponde a octaedros distorcidos devido ao efeito Jahn-Teller (WANG *et al.*, 2016). Para estes dois últimos modos vibracionais, não foram observados grandes deslocamentos.

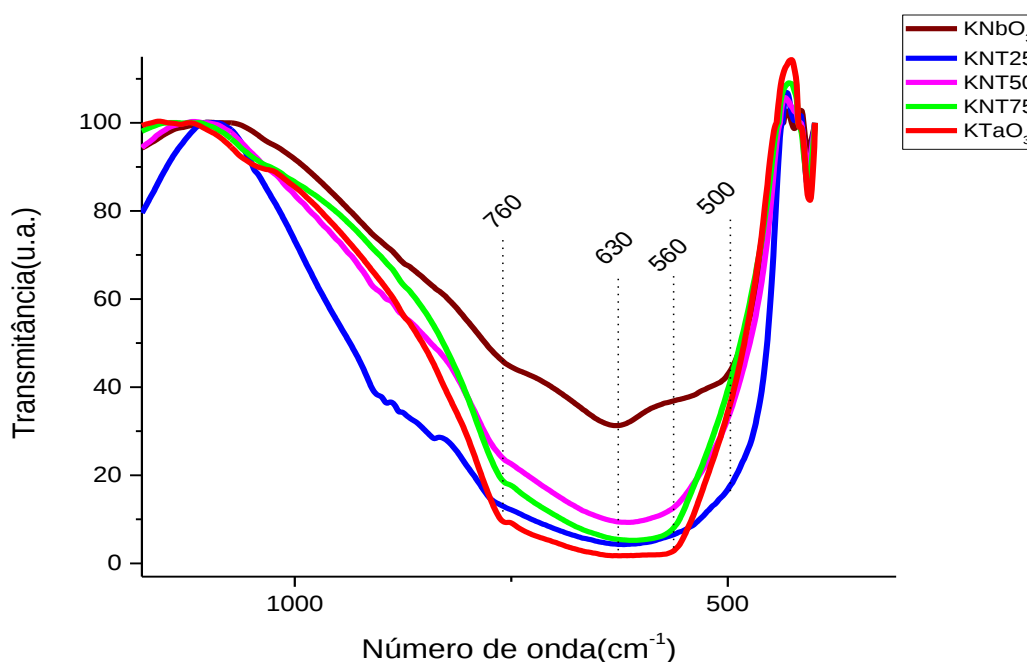


Figura 15 - Ampliação do espectro vibracional no infravermelho entre 1100 e 400 cm^{-1}

5.2.3 Espectroscopia Raman

Na Figura 16 estão apresentados os resultados da espectroscopia Raman dos materiais. O niobato de potássio KNbO_3 ortorrômbico possui atividade na espectroscopia Raman com os modos ópticos de $4A_1 + 4B_1 + 3B_2 + A_2$, podem ser separados em modos translacionais do cátion K^+ e modos internos do octaedro NbO_6 . Em termos de simetria (Oh) do octaedro, o modo ν_1 próximo a 610 cm^{-1} representa uma vibração correspondente ao alongamento simétrico e duplamente degenerado do O-Nb-O . Já o modo ν_5 em torno de 280 cm^{-1} representa a simetria triplamente degenerada da vibração de flexão do O-Nb-O . Por fim, a suavização do modo ν_2 próximo de 580 cm^{-1} junto com o decréscimo da intensidade do modo $\nu_1 + \nu_5$ em torno de 860 cm^{-1} indica a transição da fase ortorrômbica para cúbica (WU *et al.*, 2016).

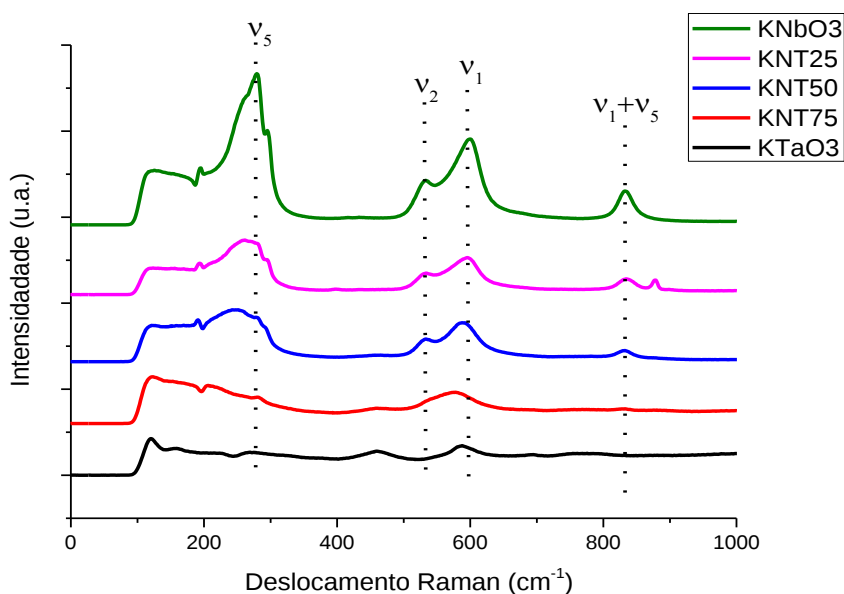


Figura 16 - Espectros Raman dos materiais sintetizados.

É possível observar que partindo do espectro do KNbO_3 até o KTaO_3 , a intensidade das bandas diminui e praticamente não são observadas no KTaO_3 . Este fato está correlacionado com o aumento da simetria que os materiais vão adquirindo de acordo com o aumento percentual de tântalo na estrutura. O KNbO_3 possui uma estrutura ortorrômbica, o KNT50 tetragonal e o KTaO_3 cúbica que possui uma alta de simetria, não apresentando modos vibracionais no Raman.

5.2.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta (UV-VIS)

A Figura 17 apresenta as curvas obtidas pelo tratamento dos dados de absorção na região do UV-Vis para cada material, através da metodologia proposta por Kubelka-Munk (MALCIC *et al.*, 2011).

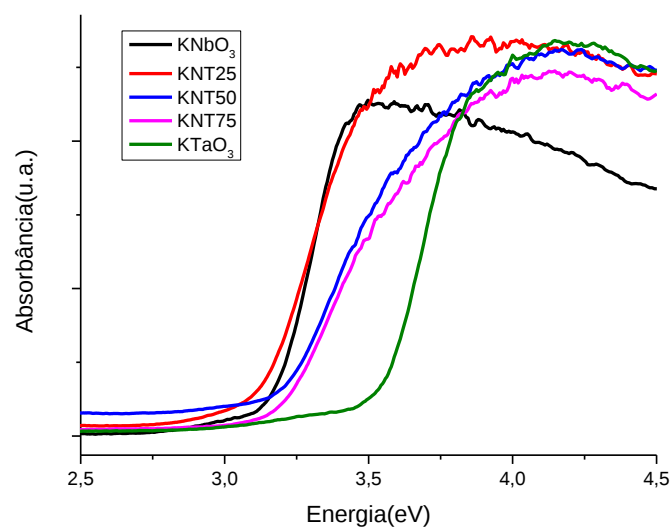


Figura 17 - Energia de *band gap* dos materiais

Os valores dos *band gaps* obtidos a partir da extrapolação das curvas anteriores sobre o eixo da abscissa estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Energia de *band gap* dos materiais.

Material	<i>band gap</i> (eV)
KNbO ₃	3,2
KNT25	3,2
KNT50	3,1
KNT75	3,2
KTaO ₃	3,5

Os valores encontrados são equiparáveis aos que foram apresentados por Liu *et al.* (2007), e por ZLOTNIK *et al.* (2016), para KNbO₃ e KTaO₃. Para os materiais estudados, as bandas de valência têm grande contribuição dos orbitais 2p do oxigênio, já as bandas de

condução apresentam contribuições dos orbitais 5d para o tântalo e 4d para o nióbio. Isto justificaria o aumento do *band gap* para a amostra KTaO_3 .

De forma interessante, a mudança de simetria observada pela variação do teor de tântalo na estrutura, não levou a modificações significativas nos valores de *band gap*, a não ser para o sistema que não apresentava nióbio. Isto pode ser um indicativo que a presença de orbitais 4d do nióbio no sistema implicaria na manutenção do valor de *band gap* em torno de 3,2 eV. No sistema KTaO_3 , a banda de condução seria representada exclusivamente pela contribuição do orbital 5d do tântalo, o que ocasionaria o leve aumento do valor de *band gap* para 3,5 eV. Estes resultados são muito consistentes com os apresentados por Xu *et al.* (2016), que avaliaram os sistemas KTaO_3 e KNbO_3 , ambos cúbicos, através de cálculos teóricos.

5.2.5 Área superficial específica (BET)

A análise da área superficial específica (BET) e volume de poro estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores da área superficial e volume de poro do KNbO_3 , KNT50 e KTaO_3

Material	Área Superficial (m^2g^{-1})	Volume de poro (cm^3g^{-1})
KNbO_3	1,2	2,6
KNT50	1,7	2,9
KTaO_3	2,4	3,8

Na literatura, não são relatados valores de áreas superficiais para soluções sólidas envolvendo o sistema $\text{KNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Por outro lado, com o mesmo método de síntese, Choi (2008) relata obter $2,14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o KNbO_3 e Krukowska *et al.* (2018) , avaliando os sistemas limites (KNbO_3 e KTaO_3) relatam valores muito próximos dos apresentados neste trabalho, ao utilizarem os métodos do estado sólido e hidrotermal para síntese de seus materiais.

5.2.6 Fluorescência de raios-X (EDX)

Esta análise permite determinar a quantidade estequiométrica de tântalo, nióbio e potássio presentes em cada material. Pode-se assim obter o percentual de cada elemento proposto no processo de dopagem. Na Tabela 12 são apresentados os percentuais teórico e experimental, em massa, para cada elemento.

Tabela 12 - Percentual mássico teórico e experimental de K, Nb e Ta.

Materiais	Percentual em massa			Razão molar Nb/Ta
	K	Nb	Ta	
KNbO₃ - Teórico	29,5	70,6	-	-
KNbO₃ - Experimental	27,2	72,8	-	-
KNT25 - Teórico	25,3	45,3	29,4	3,00
KNT25 - Experimental	18,7	45,9	35,4	2,52
KNT50 - Teórico	22,2	26,4	51,4	1,00
KNT50 - Experimental	14,7	27,9	57,4	0,95
KNT75 - Teórico	19,9	11,7	68,4	0,33
KNT75 - Experimental	13,7	11,8	74,5	0,31
KTaO₃ - Teórico	17,7	-	82,3	-
KTaO₃ - Experimental	10,8	-	89,2	-

Observa-se que, para todas as amostras, o teor experimental de potássio foi sempre inferior ao teor teórico. Este resultado pode ser explicado pela perda por sublimação deste elemento, mesmo trabalhando-se com um excesso de 10% em massa de K₂CO₃, durante a etapa de síntese. Outra explicação seria uma possível hidratação do precursor de potássio, uma vez que este sal apresenta elevada higroscopicidade.

Por outro lado, as razões molares Nb/Ta, calculadas a partir dos resultados experimentais, mantiveram-se em todas as soluções sólidas preparadas, com uma variação um pouco maior para o KNT25.

5.2.7 Fotoluminescência (PL)

Esta técnica permite investigar os defeitos eletrônicos na distribuição das bandas de energia dos materiais, pelo aparecimento de níveis energéticos intermediários, acima da banda

de valência e abaixo da banda de condução de sistemas semicondutores, conforme proposto por Longo *et al.* (2008).

As curvas da Figura 18 representa os espectros de PL para os diversos materiais sintetizados.

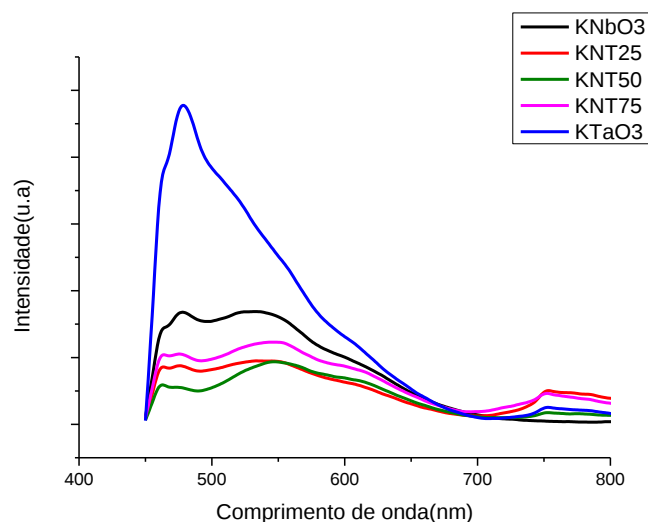


Figura 18 - Espectros de fotoluminescência dos materiais

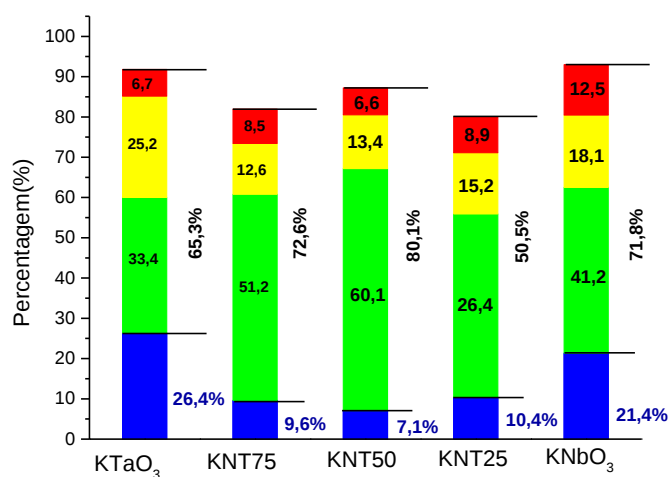
Observa-se que o KTaO_3 apresentou um comportamento diferenciado dos demais materiais, implicando em uma PL de maior intensidade que as soluções sólidas e o KNbO_3 . Este resultado é compatível com aquele apresentado na Tabela 10, onde foi possível relacionar o maior valor de *band gap* calculado por espectrofotometria UV-Vis, ao material com estrutura cúbica, ou seja, maior grau de organização cristalográfica. O grau de desorganização estrutural causado pela incorporação do nióbio na estrutura levou a uma diminuição da emissão de PL.

Utilizando-se a mesma metodologia proposta por Longo *et al.* (2008), as curvas foram deconvoluídas e posteriormente classificadas de acordo com diferentes regiões do espectro visível, para determinação do tipo de defeito predominante em cada material. Na Tabela 13 estão os limites utilizados para cada região do espectro.

Tabela 13 - Limites utilizados em cada região do espectro

Cor	Comprimento de onda(nm)
Violeta	Até 438
Azul	438-488
Verde	488-561
Amarelo	561-623
Laranja	623-625
Vermelho	625-740

Com base nestas informações, foi possível agrupar as emissões conforme apresentado na Figura 19.

**Figura 19** - Bandas deconvoluídas de acordo com o espectro de emissão.

Níveis energéticos até 0,05 eV acima da banda de valência ou abaixo da banda de condução são considerados defeitos rasos. Quando os defeitos são responsáveis por variações energéticas maiores que 0,05 eV, eles são considerados defeitos profundos.

De acordo com Longo *et al.* (2008), emissões de fotoluminescência na região do violeta e do azul podem ser relacionadas a defeitos rasos no *band gap*, emissão na região do verde, amarelo, laranja e vermelho relacionam-se a defeitos profundos no *band gap*.

A análise da Figura 18 fica comprometida pela limitação do equipamento na região de comprimentos de onda abaixo de 450 nm, o que afeta diretamente a observação dos defeitos

rasos (violeta e azul). Além disso, a distribuição dos defeitos profundos não seguiu uma tendência, não sendo possível tecer maiores considerações acerca da distribuição dos tipos de defeitos no *band gap*.

5.2.8 Potencial de carga zero (PCZ)

Na Figura 20 está apresentada a curva de PCZ para o KTaO_3 . Observar-se que o ponto PCZ deste material é em torno de 3,5. Com este resultado é possível fazer a correlação de estudos na literatura descritos no item 3.1.4, que em soluções com pH acima do valor de PCZ, o material está com cargas superficiais predominantes negativas e abaixo possui cargas positivas em sua superfície (SALAZAR, 2010; GENESTE, 2009; MCCAFFERTY, 1998; STUMM, 1992).

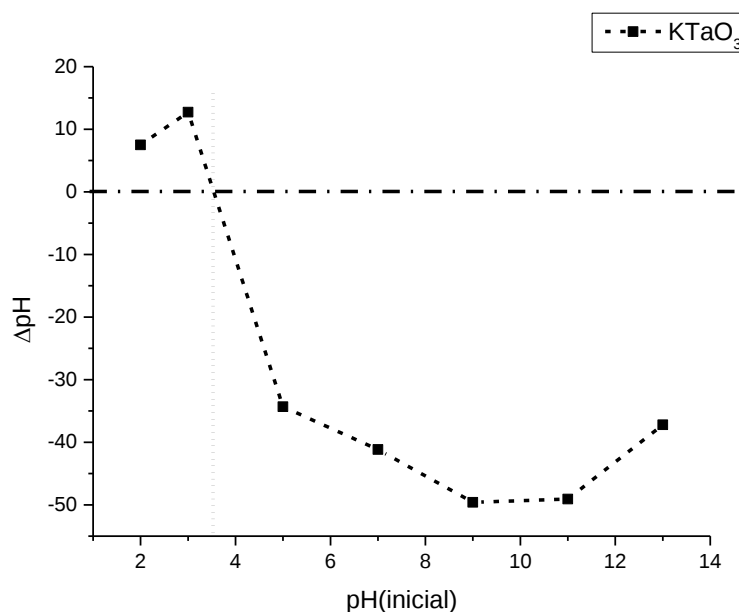


Figura 20 - PCZ do KTaO_3 em função do pH (2 a 13).

Esta avaliação é importante uma vez que os materiais sintetizados serão utilizados como fotocatalisadores na reação de descoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL). Assim sendo, faz-se necessário compreender os processos de interação adsorptiva do corante com os materiais, em diferentes valores de pH das soluções reacionais.

Com base nos resultados de Teixeira (2011), determinando experimentalmente os valores de pKa do corante RNL como sendo 3; 3,5 e 6. Segundo estes resultados, em soluções com pH abaixo de 3 o corante está na sua forma não ionizada. Entre 3 e 3,5 observa-se o surgimento de uma carga negativa no corante, devido à desprotonação do grupo sulfônico (grupo 1). Entre pH 3,5 e 6,0 surgem duas cargas negativas, pela desprotonação do grupo 2 e por fim, acima do pH 6 o corante passa a apresentar uma terceira carga negativa devido a desprotonação do grupo amida (grupo 3), conforme pode ser observado na Figura 21.

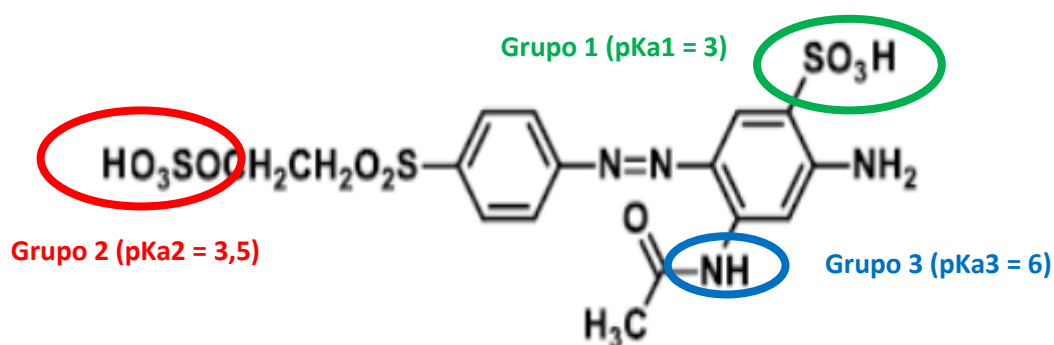


Figura 21 - Fórmula estrutural do corante RNL em solução. Adaptado TEIXEIRA (2011).

O comportamento da superfície do material e a desprotonação do corante estão representados esquematicamente na Figura 22. Tem-se a comparação das condições de carga da superfície do material e de desprotonação do corante frente às variações de pH da solução. (nnn = RNL não ionizado, nn- = RNL após uma desprotonação, n-- = RNL após duas desprotonações, --- = RNL totalmente desprotonado).

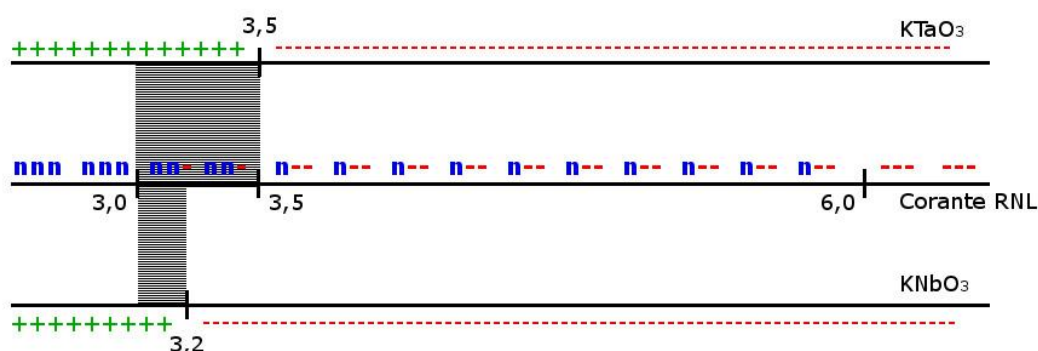


Figura 22 - Comparação das condições de carga da superfície do material e de desprotonação do corante.

Observa-se claramente, para o KTaO_3 , que na pequena janela para valores de pH entre 3,0 e 3,5 há a possibilidade de algum tipo de interação adsorptiva entre o corante, que apresentará uma carga negativa, proveniente de sua primeira desprotonação e o material. Acima deste valor de pH, a repulsão eletrostática dificultaria o processo de adsorção do corante pelo material e abaixo de pH 3 não existem cargas negativas no corante que favoreçam a interação eletrostática com o KTaO_3 .

Já para o KNbO_3 , a substituição total do tântalo pelo nióbio, levou a uma diminuição do PCZ do material para 3,2 conforme apresentado na literatura . Este comportamento pode ser explicado devido a maior acidez do Nb em comparação com o Ta (OHLWEILER, 1972) . Esta diminuição reduziu significativamente a janela de adsorção deste material com o corante RNL, que poderia ocorrer, exclusivamente para valores de pH da solução, entre 3,0 e 3,2.

5.3 Testes Fotocatalíticos

O corante RNL possui pH 6 em solução aquosa. Em virtude disso, os testes fotocatalíticos foram realizados inicialmente neste mesmo valor de pH. A Figura 23 apresenta os valores percentuais de C/C_0 de todos os materiais em pH 6. A concentração inicial e final da solução do corante para todos os materiais estão no Apêndice III. No *inset* é apresentado a descoloração ao final dos 240 min de reação, para os diferentes fotocatalisadores.

Antes da realização do teste fotocatalítico, foram realizados testes de fotólise e de adsorção. No teste de fotólise foram observados valores abaixo de 10% de descoloração para cada alíquota, podendo ser desconsiderado, pois não afetará significativamente o processo fotocatalítico. Para o teste de adsorção foi possível perceber que os valores de cada alíquota também flutuaram em torno de 10% para todos os materiais, no pH 6.

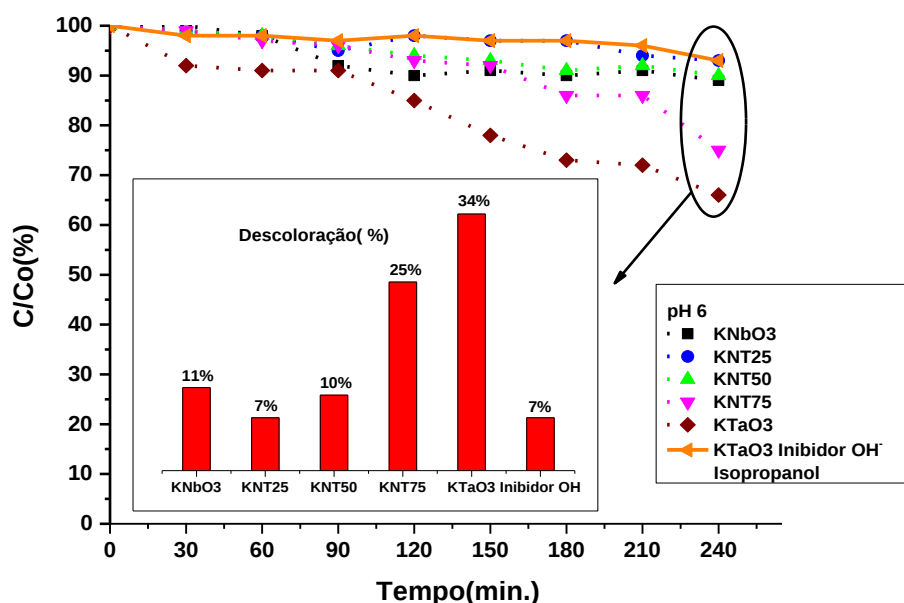


Figura 23 - Razão C/C₀ e percentual de descoloração em pH 6 do corante RNL.

A partir dos resultados é possível que o mecanismo indireto predomine no meio reacional, já que não há indícios suficientes para o mecanismo direto. A representação do mecanismo indireto está ilustrada na figura 24.

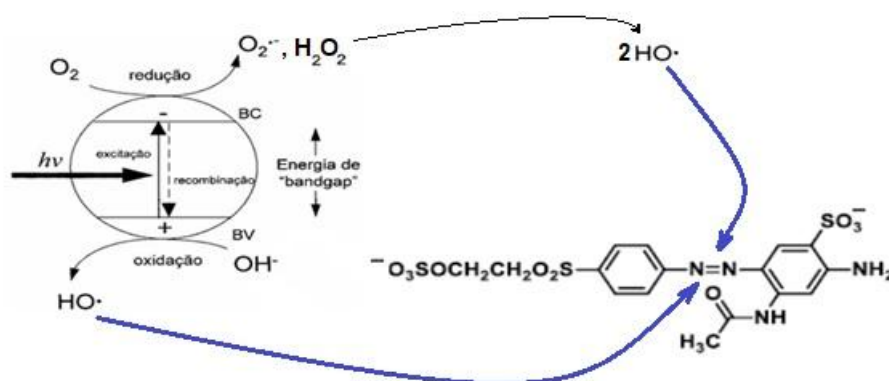


Figura 64 - Representação do mecanismo indireto. Adaptado TEIXEIRA (2011); NOGUEIRA E JARDIM (1998).

Estes radicais hidroxila podem ser trapeados por moléculas modelo, entre elas o isopropanol. Estas moléculas reagem com o radical hidroxila antes que o mesmo ataque a

molécula do corante (CHEN, 2005; ZHU, 2013). Diante disso, foi realizado o teste fotocatalítico na presença do isopropanol para o catalisador que apresentou maior atividade fotocatalítica, o KTaO_3 . Neste experimento, foi adicionado ao meio reacional 1,0 mL de isopropanol, equivalente a 1% da solução do corante conforme os estudos de Amine-Khodja *et al.*, (2005). Os passos seguintes foram realizados conforme descrito na metodologia no item 4.3.

Com a análise dos resultados, observa-se uma queda da atividade fotocatalítica a níveis inferiores aos encontrados inicialmente, sem o isopropanol. Inferiores, inclusive, aos resultados dos outros catalisadores. Isto é mais um indicativo que reforça o entendimento do processo de descoloração através do mecanismo indireto. As curvas da fotocatalise em pH6 estão apresentadas no Apêndice I.

Por conta disso, foram realizados testes fotocatalíticos para todos os materiais com o meio reacional em pH 3 para confirmar esta possibilidade. Tendo a solução do corante 10 mgL^{-1} e tamponado com ácido acético/acetato de sódio 2 molL^{-1} . A Figura 25 apresenta os valores percentuais de C/C_0 de todos os materiais em pH 3. No *inset* é apresentada a descoloração ao final dos 240 min de reação, para os diferentes fotocatalisadores. As curvas da fotocatalise em pH 3 estão apresentadas no Apêndice I e as concentrações inicial e final estão no Apêndice III.

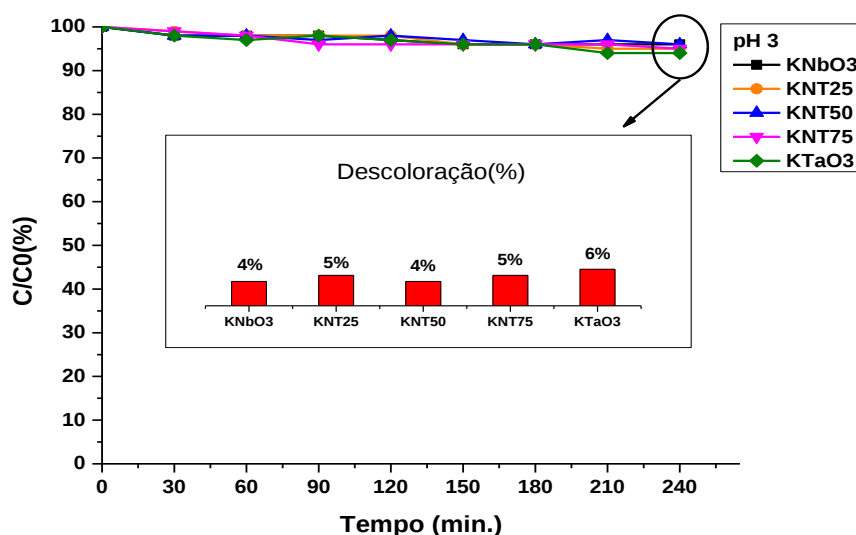


Figura 25 - Razão percentual C/C_0 e percentual de descoloração em pH 3 do corante RNL.

Ao analisar os resultados, percebe-se que o processo de descoloração foi seriamente comprometido e ficou bem abaixo dos valores encontrados em pH 6 e com o isopropanol, o que ratifica a proposta de mecanismo indireto.

Assim, a soma dos três indicativos anteriores leva a observar que: primeiro, a baixa capacidade de adsorção inviabiliza o mecanismo direto; segundo, a utilização do isopropanol diminuiu a atividade fotocatalítica, indicando que ele atuou no sequestro dos grupos hidroxila; terceiro, a diminuição do meio reacional para o pH 3 também inviabilizou a formação do grupo hidroxila e causou a quase nulidade da atividade fotocatalítica. Estas três situações somadas dão suporte para afirmar que o processo de fotodescoloração acontece através do mecanismo indireto.

Na avaliação da influência do teor de tântalo nos catalisadores observa-se, na Figura 23, que o aumento do teor de tântalo aumentou a atividade fotocatalítica em pH 6. Quando se compara o percentual de descoloração ao final do processo fotocatalítico (*inset* da Figura 23), observa-se que os materiais dotados de um maior percentual de tântalo são, também, aqueles que conseguem uma maior eficiência fotocatalítica. Se a reação continuasse por mais tempo, a reação tenderia ao aumento da fotodescoloração. O aumento do teor de tântalo proporcionou a modificação do grupo espacial, saindo de ortorrômico, passando para tetragonal e chegando a forma cúbica. Provavelmente, a modificação estrutural provocada pela entrada do tântalo na estrutura dos materiais ocasionou uma maior disponibilidade de radicais hidroxila na superfície.

Capítulo VI

Conclusões

6. CONCLUSÕES

A síntese de cada material foi bem sucedida levando em conta o excesso de 10% de carbonato de potássio e a inclusão da etapa de conformação dos reagentes, favoreceram a obtenção dos materiais de acordo com as caracterizações realizadas, sem fases secundárias que pudessem atrapalhar a proposta do trabalho. Houve mudanças no grupo espacial dos materiais sintetizados, passando da estrutura ortorrômbica, tetragonal e cúbica com o aumento da proporção de tântalo em sua rede, fato evidenciado em conjunto com as análises realizadas e a literatura reportada.

A mudança de estrutura dos materiais foi percebida através dos difratogramas, em uma mesma região há planos de difração presentes apenas na estrutura ortorrômbica. Fato relacionado com as análises de UV-VIS, na qual se observa o deslocamento de uma banda para comprimentos de onda maiores no material cúbico, indicando menor energia do sistema. A espectroscopia Raman também corrobora quando não é possível perceber modos vibracionais no material cúbico, indicando uma maior organização a curto alcance, devido a sua alta simetria diante dos demais materiais.

Todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica. Após os indicativos da baixa capacidade de adsorção dos materiais, o processo fotocatalítico indicou está seguindo o mecanismo indireto, para assegurar este acontecimento, no primeiro momento foi utilizado o isopropanol como sequestrador de hidroxila e, no segundo, foi a mudança do meio reacional para um pH ácido, nas duas situações citadas, houve um decaimento acentuado da atividade fotocatalítica. Com isso, ficou respaldado que o processo de fotodescoloração acontece através do mecanismo indireto em todos os materiais. O material KTaO_3 apresentou maior atividade fotocatalítica, em torno de 34%, no meio reacional em pH 6. Por outro lado, o mesmo material obteve 7,0% e 6,0% de descoloração no teste fotocatalítico na presença de isopropanol e no teste com meio reacional em pH 3, respectivamente. As atividades fotocatalíticas em pH 6 foram crescentes nos materiais à medida que a proporção de tântalo aumenta ou seja, em função das mudanças no grupo espacial houve uma maior disponibilidade do radical hidroxila no meio reacional, favorecendo todo processo de fotodescoloração.

Capítulo VII

Perspectivas

7.PERSPECTIVAS

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, há uma perspectiva da continuidade das atividades:

- Realizar cálculos teóricos;
- Modificação das condições de síntese como temperatura, moagem e tempo de calcinação para aumentar a atividade fotocatalítica;
- Estudar meios para diminuir a possibilidade de recombinação elétron/buraco;
- Investigar a influência da entrada do tântalo na estrutura e o aumento do processo fotocatalítico.

Capítulo VIII

Referências

8.REFERÊNCIAS

AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRISSE, H.; NADEEM M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview. *The Royal Society of Chemistry*, v. 4, p. 37003–37026, 2014.

AMINE-KHODJA, A.; BOULKAMH, A.; RICHARD, C. Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂. *Applied catalysis B: environmental*, 59,p.147-154, 2005.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 522-539, 2013.

ARAÚJO, K.S; ANTONELLI, R; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P.; Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente e Água*. v. 11 n.2, 2016.

BAJOROWICZ, B.; RESZCZYŃSKA, J.; LISOWSKI, W.; KLIMCZUK, T.; WINIARSKI, M.; SŁOMA, M.; ZALESKA-MEDYNSKA, A.; Perovskite-type KTaO₃-reduced graphene oxide hybrid with improved visible light photocatalytic activity, *The Royal Society of Chemistry*, 2015.

BLAKELY, C. K.; BRUNO, S. R.; BAUM, Z. J.; POLTAVETS, V. V.; Effects of ball milling and thermal annealing on size and strain of A₂SnO₃ (A = Ba, Sr) ceramics. *Solid State Sciences*, v. 15, p. 110–114, 2013.

CATANHO, M; MALPASS, G.R.P; MOTHEO, A.J.; Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova* vol.29 no.5 São Paulo, 2006.

CHAIYO, N.; RUANGPHANIT, A.; MUANGHLUA, R.; NIEMCHAROEN, S; BOONCHOM, B.; VITTAYAKORN, N. Synthesis of potassium niobate (KNbO₃) nanopowder by a modified solid-state reaction. *Journal Mater Sci.*v.46,p.1585–1590, 2011.

CHEN, H.; ZHANG, Y. ; LU, Y.; Nanoscale potassium niobate crystal structure and phase transition. *Nanoscale Research Letters.* v.6. 530, 2011.

CHEN, Z.; XING, P.; CHEN, P.; CHEN, Q.; WANG, Y.;YU, J.; HE, Y.; Synthesis of carbon doped KTaO₃ and its enhanced performance in photocatalytic H₂ generation *Catalysis Communications*, 2018.

CHEN, Y; YANGA, S.; WANG, K.; LOUA, L. Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*v.172 ,p. 47–54, 2005.

CHOI, J.; RYU, S. Y.; BALCERSKI, W.; LEE, T. K.; HOFFMAN, M. R.; Photocatalytic production of hydrogen on Ni/NiO/KNbO₃/CdS nanocomposites using visible light. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 2371–2378, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; SARUBO-JUNIOR, P.; VIEIRA, D. A.; SILVA, V. J.; BARROS, T. S.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMIR. H. G. A.; Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. *Cerâmica* v. 55, p. 78-83, 2009.

DIANTONIO, C. B.; PILGRIM S. M.; Processing, Characterization, and Dielectric Studies on K(Ta_{1-x}Nb_x)O₃ for Use at Cryogenic Temperatures . *Journal of the American Ceramic Society.*, v.84 p. 2547–52, 2001.

FERRIANI, P.; HEINZE, S.; BELLINI, V.; Designing a molecular magnetic button based on 4d and 5d transition-metal phthalocyanines, *Scientific Reports*, 2017.

FU, Q.; WANG, X.; CHANGYU, L.; YU, S.; YAPING, H.; ZHE , L.; XU, P.; Enhanced photocatalytic activity on polarized ferroelectric KNbO₃. *The Royal Society of Chemistry*, 2016.

GENESTE, G.; DKHIL, D.; Adsorption and dissociation of H₂O on in-plane-polarized BaTiO₃(001) surfaces and their relation to ferroelectricity. *Physical review B* 79, 235420, 2009.

GERONIMO, E. D.; BORNAND, V.; Elaboration and characterization of potassium niobate tantalate ceramics. *Ceramics International*. v.43, n 1, p. 953-960, 2017.

GLINGEK, S. W.; MALI, Z.; TADEJ, R.; BUDI, Y AND KOSEC, M.; KTaO₃ Ceramics Prepared by the Mechanochemically Activated Solid-State Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*. v.94,p. 1368–1373, 2011.

GOLOVINA, I. S.; BRYKSA, V. P.; STRELCHUK, V. V.;GEIFMAN, I. N.;ANDRIIKO, A. A.;Size effects in the temperatures of phase transitions in KNbO₃ nanopowder. *Journal of Applied Physics*. v. 113, p. 144103, 2013.

HAIFENG SHI A,B,N.; ZHIGANGZOU, B. Photo physical and photocatalytic properties of ANbO₃ (A $\frac{1}{4}$ Na, K).Photocatalysts, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.v.73,p.788–792, 2012.

KANHERE, P.; CHEN, Z. A.; Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. *Molecules*. v. 19, p. 19995-20022, 2014.

KINOSHITA, T.; SENNA, M.; DOSHIDA, Y.; KISHI, H. Synthesis of size controlled phase pure KNbO₃ fine particles via a solid-state route from a core-shell structured precursor. *Ceramics International*, v. 38, p. 1897 - 1904, 2012.

KRUKOWSKA, A.; TRYKOWSKI, G.; WINIARSKI, M. J.; KLIMCZUK, T.; LISOWSKI, W.; MIKOLAJCZYK, A.; PINTO, H. P.; ZALESKA-MEDYNSKA, A.; Mono- and bimetallic nanoparticles decorated KTaO₃ photocatalysts with improved Vis and UV-Vis light activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. New tendencies on textile effluent treatment. *Química Nova*, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LEE, J. S.; KHIM Z, PARK, Y.D.; Theodoropoulou, A.; Hebard, A.F; Wilson, R.G. Magnetic properties of Co- and Mn-implanted BaTiO₃, SrTiO₃ and KTaO₃. *Solid-State Electronics*, v. 47, p. 2225–2230, 2003.

LI, S.; XIUHONG, P.; YAN, L.; WEIQING, J.; MINGHUI, Z.; JIANDING, Y. Interfacial morphology evolution of KTa_{1-x}Nb_xO₃ crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 467, p. 77–81, 2017.

LIMA, L. C.; Espinélios do sistema Mg₂TiO₄-Mg₂SnO₄ obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

LIU, A.J.; CHENA, G.; LIA, Z.H.; ZHANG, Z.G.; Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO₃ and ANbO₃. *International Journal of Hydrogen Energy* v. 32, p. 2269 – 2272, 2007.

LIU, B.; ZHANG, X.; YANG, Y.; XIAN-SHUN, L.; WEI, L.; WANG, X.; ZHANG, Y.; XU, J.; WANG, J.; Influence of copper oxide on properties of potassium tantalate niobate single crystals. *Ceramics International*, 2016.

LIU, W.; LIU, Y.; WANG, J.; WU, C.; LIU, C.; XIAO, L.; CHEN, Z.; WANG, S. Twin Domains in Organometallic Halide Perovskite Thin-Films. *Crystals*, v.8, p.216, 2018.

LONGO,V.M.; CAVALCANTE, L.S.; ERLO,R.; MASTELARO, V.R.; FIGUEIREDO, A.T.; SAMBRANO, J.R.; LA´ZARO,S.; FREITAS, A.Z.;GOMES,L.; VIEIRA, N.D.; VARELA, J.A.; LONGO,E. Strong violet–blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study. *Acta Materialia*,v. 56 p.2191–2202, 2008.

MALCIC, D.V.; BARBARIC-MIKOCEVIC, Z.; ITRIC, K.; Kubella-munk theory in describing optical properties of paper. *Technical Gazette* v. 18, p. 117-124, 2011.

MANN,M.;JACKSON,S.;KOLIS,J. Hydrothermal crystal growth of the potassium niobate and potassium tantalate family of crystals. *Journal of Solid State Chemistry*.v.183,p.2675–2680, 2010.

MCCAFFERTY,E; WIGHTMAN, J.P. Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method. *Surface and Interface Analysis*.v.26, 549–564, 1998.

MELQUÍADES, F. L. Medida da concentração de metais em água com equipamento portátil de EDXRF. Tese (doutorado).Dep. de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2007.

MUNTER, R., Advanced oxidation processes current status and prospects. *Journal of Chemical Sciences*. v. 50, n. 2, p. 59–80, 2001.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69 – 72, 1998.

OHLWEILER, O. A.; Química Inorgânica, Volume II, São Paulo, Edgar Blucher, Ed. Universidade de São Paulo, p. 508, 1972.

PANDOLI, O; DEL ROSSO,T; SANTOS,V.MI; REZENDEI,R.S; BOJAN,M. prototipagem de microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação decorantes orgânicos. *Quimica Nova*, v. 38, n. 6, 859-863, 2015

PEÑA, M.A.; FIERRO, J. L. G.; Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, v. 101, p. 1981-2017, 2001.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 151, p. 10 – 18, 2009.

SALAZAR A,C.; NANNY, M.A. Influence of hydrogen bonding upon the TiO₂ photooxidation of isopropanol and acetone in aqueous solution. *Journal of Catalysis*.v. 269 404–410, 2010.

SALVADOR,P. On the Nature of Photogenerated Radical Species Active in the Oxidative Degradation of Dissolved Pollutants with TiO₂ Aqueous Suspensions:A Revision in the Light of the Electronic Structure of Adsorbed Water. *Journal Physical Chemistry*. v. 111, 17038-17043, 2007.

SALES, H. B.; BOUQUET, V.; DÉPUTIER, S.; OLLIVIER, S.; GOUTTEFANGEAS, F.; GUILLOUX-VIRY, M.; DORCET, V.; WEBER, I. T.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; Sr1-xBaxSnO₃ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. *Solid State Sciences*, v. 28, p. 67–73, 2014.

SANTOS, H.; SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B.; Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. *Revista Virtual Quimica*. v. 7 , p. 1441-1468, 2015.

SANTOS, G. L. L. Perovskitas de SrSnO₃:Fe depositadas sobre suportes comerciais para redução de NO com CO. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

SILVA, A. S. B.; Síntese e caracterização de KNbO₃ aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa . Dissertação de Mestrado, 2014.

SINHA ,A. T.P., ALODUTTA A, SONALISAHA B, KARTICKTARAFDER C, COLLE ERIKSSON C, A . Electronic structure and optical properties of ordered compounds potassium tantalate and potassium niobate and their disordered alloys. *Physica B*.v.407,p.4615–4621, 2012.

SHAO, X.; YIN, X.; WANG, J.; Nanoheterostructures of potassium tantalate and nickel oxide for photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol in isopropanol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017.

SHI, H.; ZHIGANGZOU, A. B. N.; Photophysical and photocatalytic properties of ANbO₃ (A^{1/4}Na, K) photocatalysts. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. v. 73, p. 788–792, 2012.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. *Catalysis Communications*. v. 10, p. 178-182, 2008.

SILVA, C.R.B.; Perovskitas a base de níquel para a oxidação parcial do metano; Dissertação de Mestrado; UFRJ; Rio de Janeiro, 2010.

STUMM, W. Chemistry of the Solid-Water Interface Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. John Wiley & Sons, Inc. Canada, 1992.

TAISHI,T.;TAKENAKA,T.;HOSOKAWA,K.;BAMBA,N.;HOSHIKAWA,N.; Growth of potassium tantalate(KTaO₃) crystals by directional solidification. *Journal of Crystal Growth*.v.42,p.38039, 2013

TEIXEIRA, T. P. F. Avaliação da eficiência do uso de Hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluente de indústria têxtil. 2011, 93 p. Dissertação

(Mestrado) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F., Processos Oxidativos Avançados. Caderno Temático Volume 3, Campinas, Agosto - 2004

TEIRAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. Revista Monografias Ambientais - REMOA v.14, n.3, p.3316-3325, 2014.

TÜNAY, O.; KABDASLI, I.; EREMEKTAR, G.; ORHON, D. Color removal from textile wastewaters. *Water Science and Technology*.v.34, 11,p. 9 1996.

URZEDO, A. P. F. Degradação de Substâncias de Relevância Ambiental por Processos Oxidativos e Redutivos com Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray. Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte - MG, 2008.

VOLPE, A.L.S; WEIBER, R.E.; LENHARD, D.C.; TAVARES, C. R. G.; Descoloração de efluentes textéis por processo de foto-oxidação catalítica e reutilização do dióxido de titânio. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009.

WANG, S.; GUAN, Y.; WANG, L.; ZHAO, W.; HE, H.; XIAO, J.; YANG, S.; SUN, C.; Fabrication of a novel bifunctional material of BiOI/Ag₃VO₄ with high adsorption–photocatalysis for efficient treatment of dye wastewater. *Applied Catalysis*. v. 168-169, p. 448–457, 2015.

WANG, W.; TADÉ, O. M.; SHAO, Z.; ChemInform Abstract: Research Progress of Perovskite Materials in Photocatalysis- and Photovoltaics-Related Energy Conversion and Environmental Treatment. *Chemistry Society*. Rev, 2014.

WANG,Y.; KONG,X; TIAN,W.; LEIB,D.;LEI,X. Three-dimensional potassium niobate nanoarray on vermiculite for high-performance photocatalyst fabricated by an in situ hydrothermal process.*The Royal Society of Chemistry Adv.*v.6, p.58401–58408,58401, 2016.

WEBER, I.T.; GAREL, M.; BOUQUET, V.; ROUSSEAU, A.; GUILLOUX-VIRYA, M.; LONGO, E.; PERRIN, A. Preparation of KNbO₃ thin films onto alumina substrates by polymeric precursor method. *Thin Solid Films Journal*, v. 493, p. 139 – 145, 2005

WEN, C; CHUA,S;SHIN,Y; LEE,T; JUANG,Y. Red, green and blue photoluminescence of erbium doped potassium tantalate niobate polycrystalline. *Journal of Alloys and Compounds*,v. 459,p.107–112, 2008.

WU, P.; WANG, G.; CHEN, R.; GUO, Y.; MA, X.; JIANG, D.; Enhanced visible light absorption and photocatalytic activity of [KNbO₃]_{1-x}[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3d}]_x synthesized by sol–gel based Pechini method. *The Royal Society of Chemistry .v. 6*, p. 82409–82416, 2016.

XIAOHUI WANG ,A.B.; SHILI ZHENG ,A; YI ZHANG, A. A novel method to prepare ultrafine potassium tantalate powders. *Materials Letters*.v. 62 ,p.1212–1214, 2008.

XU,Y-Q.; Wu,T-S, Zhang,L-J.;Wu,L.;Ding,C-C. First-principles study of structural, electronic, elastic, and optical properties of cubic KNbO₃ and KTaO₃ crystals. *Physical. Status Solidi B*, 1–11, 2016.

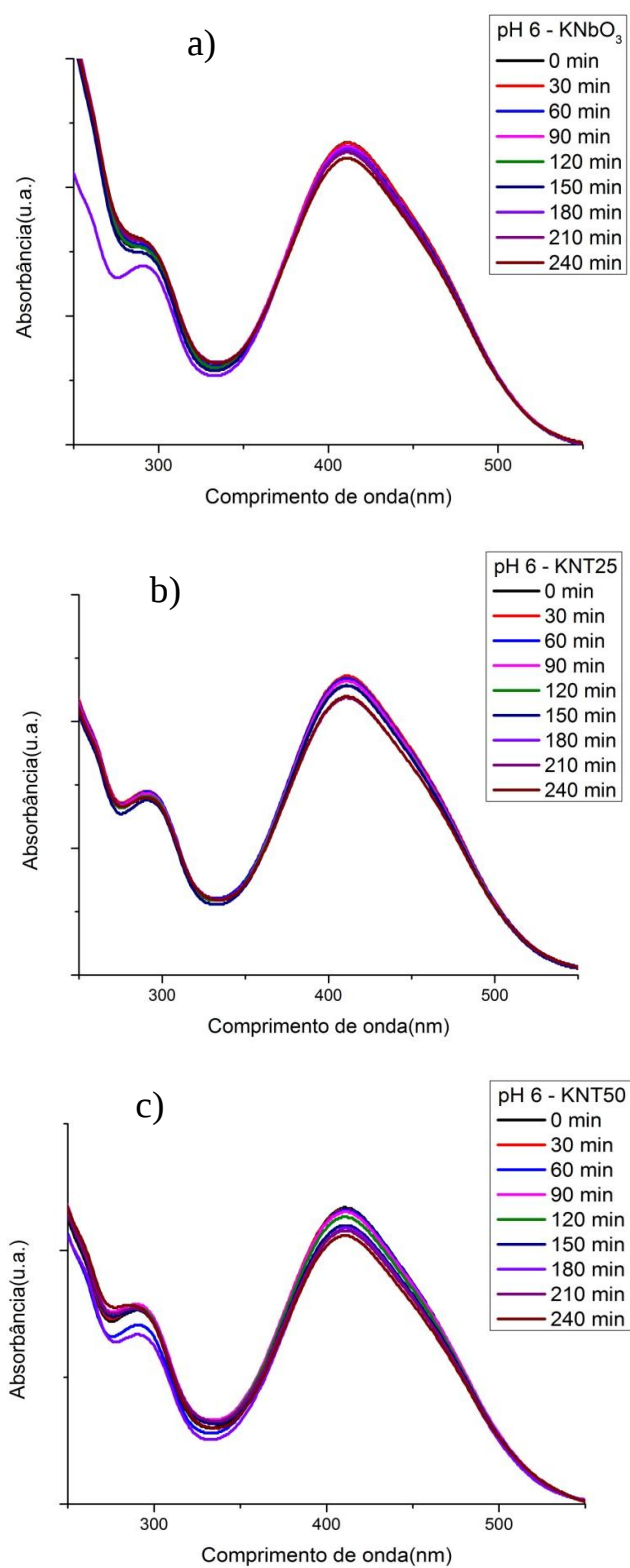
YAMAZOE,S.;KAWAWAKI,T.; SHIBATA,K.; KATO,K.; WADA,T. Synthetic Mechanism of Perovskite-Type KNbO₃ by Modified Solid-State Reaction Process. *American Chemical Society*, 2011

YAN,L.; ZHANG,J.; ZHOU,X.;WUA,X.; LAN,J.;WANGC,Y.; LIU,G.;YU,J.;ZHI,L. Crystalline phase-dependent photocatalytic water splitting for hydrogen generation on KNbO₃ submicro-crystals .*International journal of hydrogen energy*. v.38,p.3554-3561,2013.

- OHTA, H. Thermoelectrics based on strontium titanate. *Materials today*. v.10,p. 44-49, 2007.
- YU, H.; YONGFA, Z.; NIANZU, W.; Mixed solvents: a key in solvothermal synthesis of KTaO₃. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 177, p. 2985–2990, 2004.
- YU, J.; Z. CHENA; ZENG, L.; MA, Y.; FENG, Z.; WU, Y.; LIN, H.; ZHAO, L.; HE, Y. Synthesis of carbon-doped KNbO₃ photocatalyst with excellent performance for photocatalytic hydrogen production. *Solar Energy Materials and Solar Cells* v. 179, p. 45–56, 2018.
- YUN, B. K.; KOO, Y. S.; JUNG, J. H.; SONG, M.; YOON, S.; Possible role of hydroxyl group on local structure and phase transition of KNbO₃ and KTaO₃ nanocrystals. *Physica B: condensed matter*. v.405, n. 23, p.4866–4870, 2010.
- ZHANG, T.; ZHAO, K.; YU, J.; JIN, J.; QI, Y.; LI, H.; HOU, X.; LIU, G.; Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Generation on Cubic, Orthorhombic, and Tetragonal KNbO₃ Microcubes. *Nanoscale Royal Society of Chemistry*, 2014.
- ZHANG, D.; FENG, S.; JUNYE, C. ZHANGJIE, C. XIUYING, Y.; ZHENG, G.; MAOSHENG, X. Modified Hydrothermal synthesis and structural characterization of monoclinic (K_xNa_{1-x})NbO₃. *Ceramics International*, 2015.
- ZHU, X. D.; WANG, Y. J.; SUN, R. J.; Zhou, D. M. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂. *Chemosphere* . v.92 ,p. 925–932, 2013.
- ZLOTNIK, S.; TOBALDI, D.; SEABRA, P.; LABRINCHA, J. A.; VILARINHO, P.; Alkali Niobate and Tantalate Perovskites as Alternative Photocatalysts. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2016.

Apêndices

APÊNDICE I – Curvas de UV-vis da fotocatalise

**Figura 26** - Curvas da fotocatalise em pH6 dos materiais a) KNbO_3 ; b) KNT25 e c) KNT50.

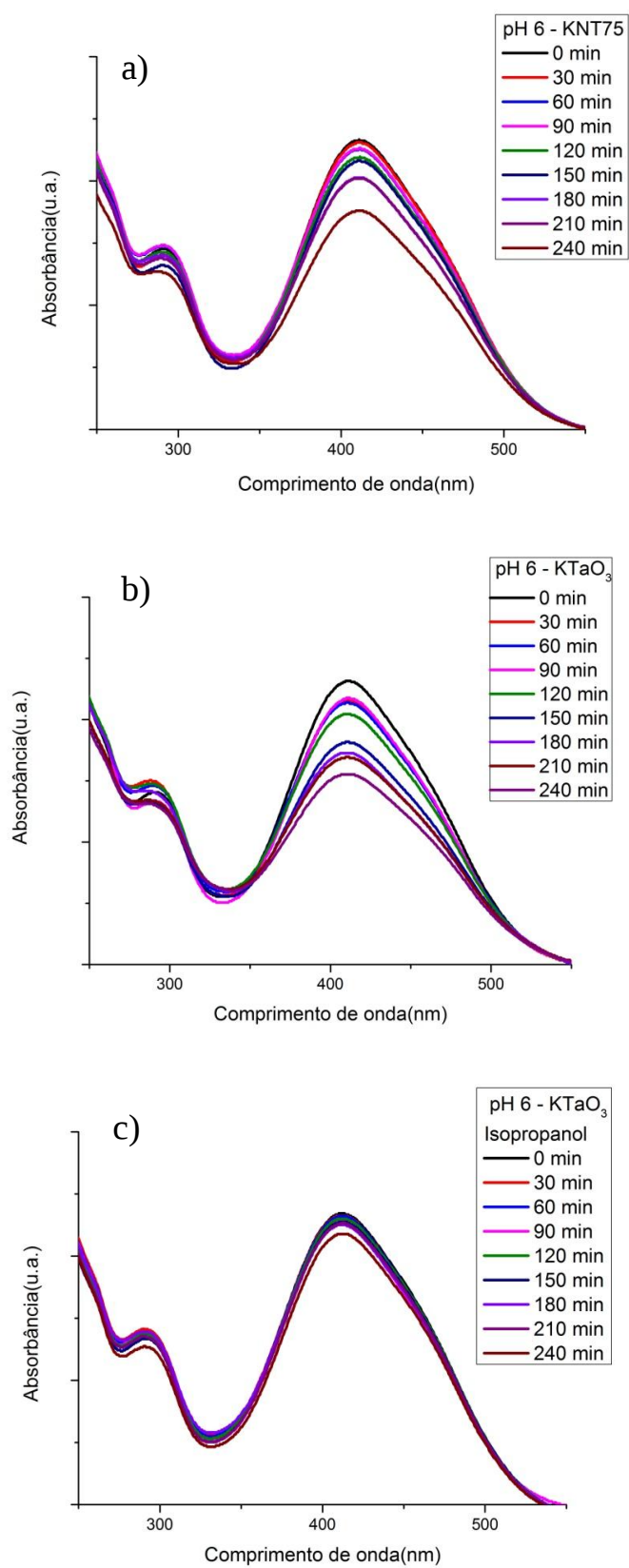


Figura 27 - Curvas da fotocatalise em pH6 dos materiais a)KNT75; b)KTaO₃ e c)KTaO₃ com isopropanol.

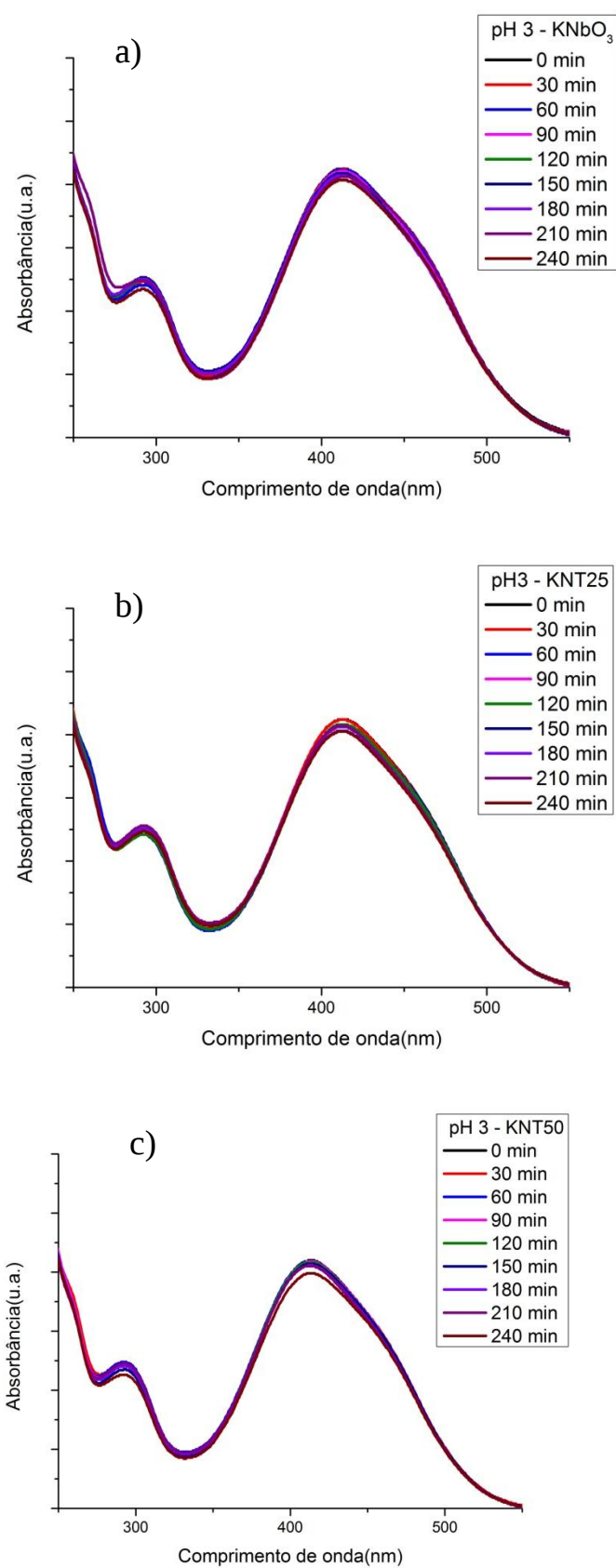


Figura 28 - Curvas da fotocatalise em pH3 dos materiais a) KNbO_3 ;b)KNT25 e c)KNT50.

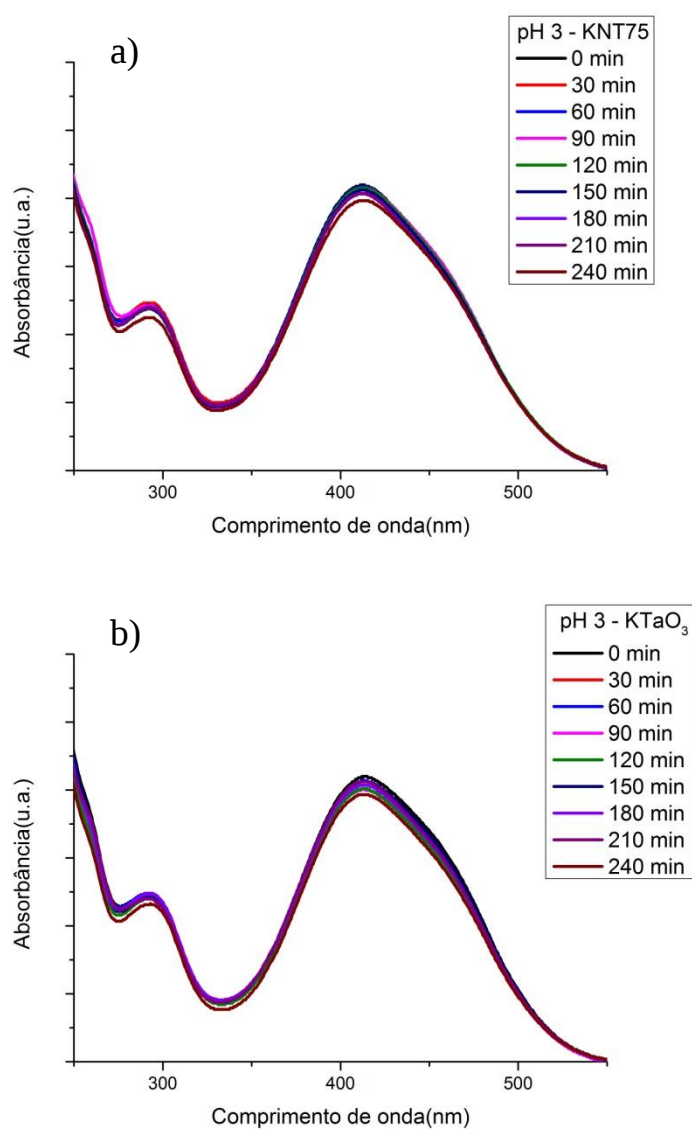
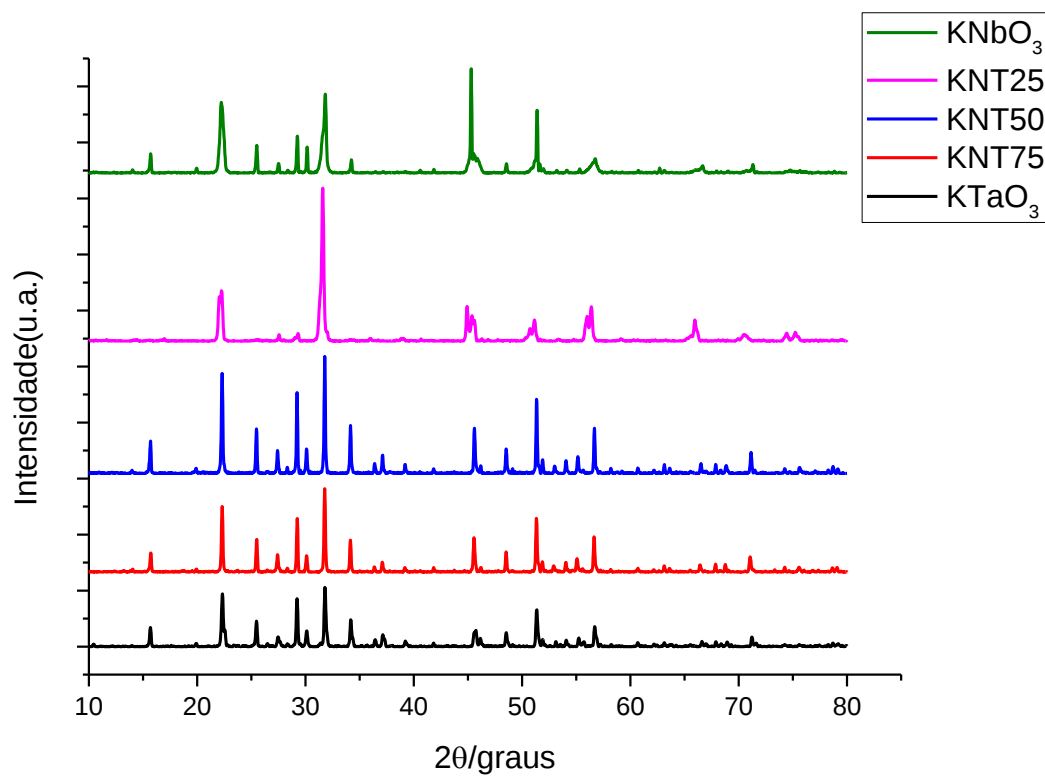


Figura 29 - Curvas da fotocatalise em pH3 dos materiais a)KNT75 e b)KTaO₃.

APÊNDICE II – Difratogramas dos materiais sem a etapa de pastilhamento.**Figura 30** - Difratogramas dos materiais sem a etapa de pastilhamento.

APÊNDICE III – Tabela com os dados da fotocatalise

Tabela 14 – Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C0 e o percentual de descoloração de cada alíquota do sistema fotocatalítico para o KNbO₃.

KNbO ₃	Banda 411 nm	Concentração	C/Co	Descoloração (%)
0 min	0,234	9,32	1	0,00
30 min	0,233	9,28	1,00	0,43
60 min	0,230	9,16	0,98	1,72
90 min	0,215	8,56	0,92	8,15
120 min	0,211	8,4	0,90	9,87
150 min	0,214	8,52	0,91	8,58
180 min	0,21	8,36	0,90	10,30
210 min	0,213	8,48	0,91	9,01
240 min	0,208	8,28	0,89	11,16

Tabela 15 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C0 e o percentual de descoloração de cada alíquota do sistema fotocatalítico para o KNT25.

KNT25	Banda 411 nm	Concentração	C/Co	Descoloração (%)
0 min	0,234	9,32	1	0,00
30 min	0,232	9,24	0,99	0,86
60 min	0,230	9,16	0,98	1,72
90 min	0,223	8,88	0,95	4,72
120 min	0,229	9,12	0,98	2,15
150 min	0,228	9,08	0,97	2,58
180 min	0,228	9,08	0,97	2,58
210 min	0,219	8,72	0,94	6,44
240 min	0,218	8,68	0,93	6,87

Tabela 46 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C0 e o percentual de descoloração de cada alíquota do sistema fotocatalítico para o KNT50.

KNT50	Banda 411 nm	Concentração	C/Co	Descoloração (%)
0 min	0,234	9,32	1	0,00
30 min	0,231	9,2	0,99	1,29
60 min	0,230	9,16	0,98	1,72
90 min	0,225	8,96	0,96	3,86
120 min	0,219	8,72	0,94	6,44
150 min	0,217	8,64	0,93	7,30
180 min	0,214	8,52	0,91	8,58
210 min	0,215	8,56	0,92	8,15
240 min	0,211	8,4	0,90	9,87

Tabela 17 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C0 e o percentual de descoloração de cada alíquota do sistema fotocatalítico para o KNT75.

KNT75	Banda 411 nm	Concentração	C/Co	Descoloração (%)
0 min	0,234	9,32	1	0,00
30 min	0,232	9,24	0,99	0,86
60 min	0,226	9	0,97	3,43
90 min	0,225	8,96	0,96	3,86
120 min	0,218	8,68	0,93	6,87
150 min	0,216	8,6	0,92	7,73
180 min	0,202	8,04	0,86	13,73
210 min	0,202	8,04	0,86	13,73
240 min	0,176	7	0,75	24,89

Tabela 58 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C0 e o percentual de descoloração de cada alíquota do sistema fotocatalítico para o KTaO₃.

KTaO ₃	Banda 411 nm	Concentração	C/Co	Descoloração (%)
0 min	0,234	9,32	1	0,00
30 min	0,215	8,56	0,92	8,15
60 min	0,213	8,48	0,91	9,01
90 min	0,217	8,64	0,93	7,30
120 min	0,2	7,96	0,85	14,59
150 min	0,182	7,24	0,78	22,32
180 min	0,171	6,8	0,73	27,04
210 min	0,168	6,68	0,72	28,33
240 min	0,155	6,16	0,66	33,91

Tabela 19 - Banda de absorção da ligação azo, concentração da solução do corante, relação C/C0 e o percentual de descoloração de cada alíquota do sistema fotocatalítico para o KTaO₃ com isopropanol.

KTaO ₃ + isopropanol	Banda 411 nm	Concentração	C/Co	Descoloração (%)
0 min	0,234	9,32	1	0,00
30 min	0,230	9,16	0,98	1,72
60 min	0,230	9,16	0,98	1,72
90 min	0,228	9,08	0,97	2,58
120 min	0,229	9,12	0,98	2,15
150 min	0,227	9,04	0,97	3,00
180 min	0,227	9,04	0,97	3,00
210 min	0,225	8,96	0,96	3,86
240 min	0,217	8,64	0,93	7,30