



**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  $\text{KNbO}_3$  aplicado na  
fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução  
aquosa**

**Arnayra Sonayra de Brito Silva**

**João Pessoa – PB - Brasil**

**Fevereiro/2014**



**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  $\text{KNbO}_3$  aplicado na  
fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução  
aquosa**

**Arnayra Sonayra de Brito Silva\***

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia**

\*Bolsista do CNPq

**João Pessoa – PB - Brasil**

**Fevereiro/2014**

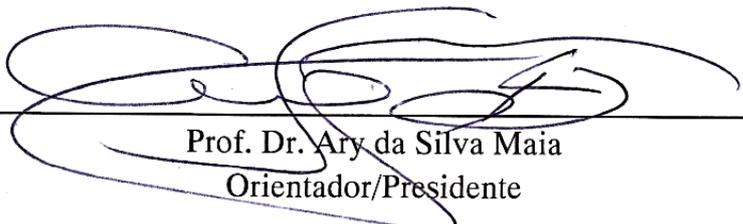
S586s Silva, Arnayra Sonayra de Brito.  
Síntese e caracterização de  $\text{KNbO}_3$  aplicado na  
fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa/  
Arnayra Sonayra de Brito Silva.-- João Pessoa, 2014.  
69f. : il.  
Orientador: Ary da Silva Maia  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN  
1. Química. 2. Perovskitas. 3. Método Pechini. 4. Niobato  
de potássio. 5. Corante aniônico.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

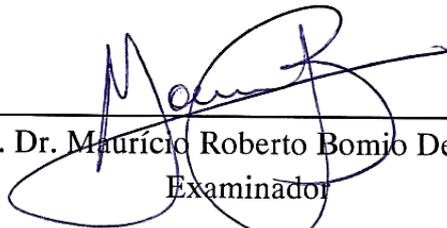
**Síntese e caracterização de  $\text{KNbO}_3$  aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa**

**Dissertação de Mestrado de Arnayra Sonayra de Brito Silva aprovada pela banca examinadora em 27 de fevereiro de 2014:**



---

Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Orientador/Presidente



---

Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte  
Examinador



---

Profa. Dra. Cláudia Oliveira Cunha  
Examinadora

### ***Dedicatória***

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus por ter me fornecido a sabedoria e a paciência para finalizar essa etapa da minha vida, além da minha família por toda confiança e apoio depositado sobre mim.*

## **Agradecimentos**

*Agradeço a Deus, pela vida.*

*Aos meus pais e irmãos pelo amor e dedicação.*

*Ao Cnpq pelo apoio financeiro.*

*A CBMM que disponibilizou o reagente de nióbio para a realização das sínteses.*

*A meu orientador, professor Dr Ary Maia por toda ajuda e ensinamento.*

*Ao professor Dr Antônio Gouveia de Souza a professora Dra Iêda Maria Garcia dos Santos por disponibilizar o laboratório para a realização desse projeto.*

*A Laís e a Juliana por me ajudaram muito na elaboração dessa dissertação.*

*A Sófacles Figueredo pelo apoio e paciência durante todo esse tempo.*

*Aos demais membros do LACOM, em especial, Alex Meireles, Alline Souza, Anderson Reis, Jacqueline Morais Jefferson Maul, João Jarllys, Kleber Figueiredo, Luzia Maria, Mariana Brito, Pedro Henrique, Suelen Alves, Thiago Marinho.*

*Aos amigos do LAQA, Marcelo, Stéfani Yuri e Inakã.*

*Aos antigos companheiros de laboratório, André Menezes, Augusto Filho, Carlos Christiano, Mary Cristina, Poliana Sousa e Rosa Medeiros.*

*Aos professores da banca examinadora.*

*A todos que de maneira direta ou indireta fez esse trabalho acontecer.*

# Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT .....	XII
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>13</b>
1    INTRODUÇÃO .....	14
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>16</b>
2    OBJETIVO .....	17
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>18</b>
3    FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1 <i>Perovskitas</i> .....	19
3.1.1    Niobato de potássio (KNbO <sub>3</sub> ).....	20
3.1.2    Métodos de obtenção do KNbO <sub>3</sub> (KN) .....	22
3.1.3    Método dos precursores poliméricos .....	26
3.2 <i>Fotodegradação de corantes têxteis</i> .....	27
3.2.1    Processos oxidativos avançados (POAs) .....	29
3.2.1.1    Influencia dos parâmetros operacionais.....	31
3.2.1.2    Fotocatálise heterogênea .....	31
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>35</b>
4    METODOLOGIA .....	36
4.1 <i>Síntese do niobato de potássio (KNbO<sub>3</sub>) pelo método dos precursores poliméricos</i> .....	36
4.2 <i>Técnicas de caracterização</i> .....	37
4.2.1    Análise térmica (TG/DTA) .....	38
4.2.2    Difração de raios-X (DRX).....	38
4.2.3    Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	39
4.2.4    Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) .....	39
4.2.5    Medidas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para determinação de área superficial.....	40
4.3 <i>Testes fotocatalíticos</i> .....	40
4.3.1    Corante .....	41
4.3.2    Procedimento experimental .....	41
4.3.3    Sistema fotocatalítico .....	42

<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>43</b>
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
5.1 <i>Caracterização dos fotocatalisadores</i> .....	44
5.1.1 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) .....	44
5.1.2 Difração de raios-X (DRX).....	45
5.1.2.1 Avaliação a longo alcance do KNbO <sub>3</sub> .....	45
5.1.2.2 Avaliação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de KNbO <sub>3</sub> ....	47
5.1.2.3 Largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalitos ( $\tau$ ) das amostras de KNbO <sub>3</sub> .....	47
5.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) .....	48
5.1.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis) .....	49
5.1.5 Área superficial específica ( $S_{BET}$ ) .....	51
5.2 <i>KNbO<sub>3</sub> aplicado na descoloração da solução contendo azo-corante</i> .....	52
5.2.1 Fotodegradação do azo-corante.....	52
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>57</b>
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	58
6.1 <i>Conclusões</i> .....	58
6.2 <i>Sugestões para estudos posteriores</i> .....	59
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>	<b>60</b>
7 REFERÊNCIAS .....	61

## Lista de Figuras

<b>Figura 3.1.</b>	Representação esquemática da estrutura perovskita (a) cátion B em sítio octaédrico e (b) cátion A em sítio dodecaédrico. Legenda: as bolinhas em verde, azul e vermelho correspondem ao átomo A, B e O respectivamente. (Fonte: Adaptado de JOHANSSON e LEMMENS, 2008). .....	19
<b>Figura 3.2.</b>	Representação gráfica das estruturas perovskitas do $\text{KNbO}_3$ (a) em arranjo cúbico, (b) tetragonal, (c) romboédrico e (d) ortorrômbico. Legenda: as bolinhas em roxo, verde e vermelho correspondem ao átomo K, Nb e O respectivamente. (Fonte: Adaptado de HEWAT, 1973). .....	21
<b>Figura 3.3.</b>	Representação esquemática do método dos precursores poliméricos (Adaptado de KAKIHANA et al., 1999). .....	26
<b>Figura 3.4.</b>	Representação das estruturas dos corantes: (a) preto remazol; (b) alaranjado remazol 3R e (c) amarelo ouro remazol RNL (CATANHO <i>et al.</i> , 2006). .....	28
<b>Figura 4.1.</b>	Fluxograma da rota de síntese do $\text{KNbO}_3$ . .....	37
<b>Figura 4.2.</b>	Esquema do fotoreator .....	42
<b>Figura 4.3.</b>	(a) Imagem das placas contendo o corante e catalisador, dentro do fotoreator; (b) Imagem do interior do fotoreator. .....	42
<b>Figura 5.1.</b>	Curvas de TG (a) e DTG (b) e DTA (c) da amostra do precursor de $\text{KNbO}_3$ calcinadas a $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ . .....	44
<b>Figura 5.2.</b>	Difratogramas de raios-X das amostras de $\text{KNbO}_3$ calcinadas a diferentes temperaturas. .....	46
<b>Figura 5.3.</b>	Representação gráfica: Valores de FWHM (a) e tamanho médio de cristalitos (b) das amostras de $\text{KNbO}_3$ calcinadas em $500^\circ\text{C}$ , $600^\circ\text{C}$ , $700^\circ\text{C}$ e $800^\circ\text{C}$ . .....	48
<b>Figura 5.4.</b>	Espectros vibracionais na região do infravermelho de $\text{KNbO}_3$ calcinados em diferentes temperaturas. .....	49
<b>Figura 5.5.</b>	Espectros de absorbância na região do Ultravioleta-visível em elétron-volt do $\text{KNbO}_3$ , calcinados a $500^\circ\text{C}$ , $600^\circ\text{C}$ , $700^\circ\text{C}$ e $800^\circ\text{C}$ . .....	50
<b>Figura 5.6.</b>	Espectros de UV-Vis das soluções do corante, em tempos diferentes (a) pH 6 e (b) pH 3 para o processo de fotólise direta. ....	53
<b>Figura 5.7.</b>	Testes de adsorção realizado nas amostras de $\text{KNbO}_3$ . .....	54
<b>Figura 5.8.</b>	Espectros de UV-Vis das soluções do corante no pH 6, em tempos diferentes (a) 5 mg e (b) 20 mg de $\text{KNbO}_3$ . .....	55
<b>Figura 5.9.</b>	Espectros de UV-Vis das soluções do corante no pH 3, em tempos diferentes (a) 5 mg e (b) 20 mg de $\text{KNbO}_3$ . .....	55
<b>Figura 5.10.</b>	Resultados de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N-). .....	55
<b>Figura 5.11.</b>	Espectros de UV-Vis das soluções do corante, em $700^\circ\text{C}$ e $800^\circ\text{C}$ (a) pH 6 (b) pH 3 do $\text{KNbO}_3$ . .....	56

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1.</b>	Aplicações da perovskita.....	20
<b>Tabela 3.2.</b>	Potencial de oxidação padrão de vários agentes oxidantes (LACERDA, 2010).....	29
<b>Tabela 4.1.</b>	Reagentes e equipamentos utilizados no processo de síntese do catalisador. ....	36
<b>Tabela 4.2.</b>	Informações sobre o corante RNL. ....	41
<b>Tabela 5.1.</b>	Perda de massa da amostra de $\text{KNbO}_3$ .....	45
<b>Tabela 5.2.</b>	Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de $\text{KNbO}_3$ calcinadas em 500°C, 600°C, 700°C e 800°C.....	47
<b>Tabela 5.3.</b>	Valores do gap óptico das amostras de $\text{KNbO}_3$ calcinados a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C por 4 h. ....	50
<b>Tabela 5.4.</b>	Valor de área superficial específica, volume de poro e tamanho de partícula para a amostra de $\text{KNbO}_3$ na diferentes temperaturas.....	51

## Lista de Siglas e Abreviaturas

<b>AC</b>	Acido cítrico
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>BC</b>	Banda de condução
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional de Meio Ambiente
<b>DRX</b>	Difratometria de raios-X
<b>D</b>	Doador
<b>DOS</b>	Densidade de estado (do inglês: <i>Density Of States</i> )
<b>DTA</b>	Análise térmica diferencial
<b>EG</b>	Etileno glicol
<b>E<sub>g</sub></b>	Band gap
<b>e<sup>-</sup></b>	Elétron
<b>eV</b>	Elétron-voltz
<b>E<sub>0</sub></b>	Potencial de redução
<b>FWHM</b>	Lagura a meia altura (do inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i> )
<b>h<sup>+</sup></b>	Buraco
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>JCPDS</b>	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
<b>KN</b>	Niobato de potássio
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>Nb</b>	Nióbio metálico
<b>POAs</b>	Processos oxidativos avançados
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Ressonância magnética nuclear de carbono
<b>R</b>	Receptor
<b>RNL</b>	Remazol amarelo ouro
<b>SDS</b>	Dodecil sulfato de sódio (do inglês <i>sodium dodecyl sulfate</i> )
<b>S<sub>BET</sub></b>	Medidas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para determinação de área superficial
<b><math>\bar{t}</math></b>	Tamanho médio do cristalito
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta Visível

## Resumo

**Título:** Síntese e caracterização de  $\text{KNbO}_3$  aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro.

**Autora:** Arnayra Sonayra de Brito Silva

**Orientador:** Prof. Dr. Ary da Silva Maia

O niobato de potássio,  $\text{KNbO}_3$ , é uma perovskita ortorrômbica que apresenta propriedade ferroelétrica, óptica, além da sua utilização em fotocatalise heterogênea. O presente trabalho consiste em duas etapas – a síntese de niobato de potássio e a sua avaliação na fotodegradação do corante Amarelo Remazol Ouro (RNL). A síntese do  $\text{KNbO}_3$  foi realizada pelo método dos precursores poliméricos e os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e análise de área superficial. Os resultados de DRX mostraram que as perovskitas apresentaram uma organização a longo alcance, e houve uma diminuição da fase secundária ( $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ). Os espectros de IV confirmaram esses dados ao apresentarem uma redução das bandas referentes às vibrações curtas com caráter de dupla ligação do  $\text{Nb}=\text{O}$ . Os valores de área superficial foram menores com o aumento da temperatura. O fotocatalisador foi aplicado na descoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL) e os parâmetros utilizados foram: o tempo de radiação (2 e 4 h), a quantidade de catalisador (5 ou 20 mg) e a variação do pH (3 e 6). Observou-se que um maior tempo de radiação, uma quantidade menor de catalisador e menor pH favoreceram uma melhor eficiência fotocatalítica, obtendo um resultado de 55% de descoloração. Um estudo comparativo foi feito com a temperatura de 700 °C, como o melhor resultado obtido nos testes anteriores, e observou-se uma eficiência fotocatalítica de 67 % de descoloração.

Palavras-chave: Perovskitas, Método Pechini, niobato de potássio, corante aniônico.

## **Abstract**

**Título:** Synthesis and characterization of  $\text{KNbO}_3$  applied to the photodegradation of remazol yellow gold.

**Autora:** Arnayra Sonayra de Brito Silva

**Orientador:** Prof. Dr. Ary da Silva Maia

The potassium niobate,  $\text{KNbO}_3$ , of orthorhombic perovskite presenting ferroelectric, optical property, in addition to their use in heterogeneous photocatalysis. This work consists of two stages - the synthesis of potassium niobate and its evaluation in the photodegradation of the dye Remazol Yellow Gold (RNL). The synthesis of  $\text{KNbO}_3$  was performed by polymeric precursors and catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) spectroscopy, ultraviolet visible (UV-Vis) region and area analysis surface. XRD results showed that the perovskite had a far-reaching organization, and there was a decrease in the secondary phase ( $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ). IR spectra confirmed these data by presenting a reduction of the bands related to vibrations with short double bond character of the  $\text{Nb} = \text{O}$ . The surface area values were lower with increasing temperature. The photocatalyst was applied to the dye Remazol yellow discoloration of gold (RNL) and the parameters used were: radiation time (2 and 4 h), the amount of catalyst (5 or 20 mg) and the change in pH (3 and 6). It was observed that a higher radiation time, a smaller quantity of catalyst and lower pH favoring a better photocatalytic efficiency, obtaining a result of discoloration of 55%. A comparative study was done with a temperature of  $700^\circ\text{C}$ , as the best result obtained in the previous tests, and observed a photocatalytic efficiency of 67% discoloration.

**Keywords:** Perovskites, Pechini method, potassium niobate, anionic dye.

# CAPÍTULO 1

## 1 INTRODUÇÃO

Os óxidos do tipo perovskitas de metais de transição são sistemas físicos de grande importância, atualmente apresentam uma ampla variedade de fenômenos de interesse tecnológico e ambiental. A estrutura geral é do tipo  $ABO_3$  possuindo propriedades elétricas, magnéticas, semicondutoras, fotocatalíticas, entre outras e estão relacionadas a deformações de sua rede cristalina. No entanto, os mecanismos causadores dessas propriedades devem ser investigados para que se chegue à compreensão de sua natureza (PEÑA e FIERRO, 2001).

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um importante problema da sociedade moderna, por isso, diversas normas e legislações têm sido adotadas. De acordo com a Resolução nº 430 de 16 de maio de 2011, do CONAMA, determina que para as indústrias têxteis lançar os efluentes líquidos em corpos hídricos, os limites máximos de DBO (Demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (Demanda química de oxigênio) são respectivamente,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . No Brasil ainda são escassos os tratamentos de efluentes e a consequência é descartar os resíduos tóxicos no meio ambiente.

As indústrias têxteis, por exemplo, utilizam diversos corantes, entre eles os do tipo azo, os quais apresentam um ou mais grupamentos  $-N=N-$  ligados aos compostos aromáticos, com caráter carcinogênico e mutagênico necessitando de tratamento efetivo e adequado. Os processos utilizados na indústria destacam-se a incineração e o tratamento biológico. No entanto, a incineração forma compostos tóxicos como, dioxinas e furanos e o biológico requer longo tempo na degradação dessas substâncias orgânicas (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. São baseados na formação de radicais hidroxilas ( $HO\bullet$ ), espécies altamente reativas e alto poder oxidante, com potencial de oxidação padrão de 2,80 eV. Radicais intermediários podem ser formados, como o  $HO_2\bullet$  e  $O_2^{\bullet-}$ , sendo menos reativos que os radicais hidroxilas (LACERDA, 2010; HOFFMANN *et al.*, 1995).

Os POAs podem ser classificados como: homogêneos destacando-se os processos de  $O_3/H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O/UV$ ,  $O_3/H_2O$ , fenton e foto-fenton e os heterogêneos, que são semicondutor/UV e semicondutor/ $H_2O_2/UV$  (NEELAVANNAN *et al.*, 2007).

Dentre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, é um procedimento que utiliza semicondutores para acelerar a produção desses radicais com alto poder de oxidação, em

linhas gerais isso ocorre quando o catalisador é suspenso em água e recebe uma energia maior ou igual ao seu *band gap*, os elétrons são excitados e migram da banda de valência para a banda de condução, gerando radicais hidroxilas e outras espécies intermediárias, as quais serão fundamentais no processo de fotodegradação de corantes orgânicos. Alguns fatores podem contribuir para acelerar a fotocatalise, como área superficial, interação com os substratos a serem degradados, o valor do *band gap*, entre outros. Deste modo, é importante a busca de um fotocatalisador que consiga aliar todos esses efeitos (OLIVEIRA, 2013; LOPES, 2013).

Neste trabalho, perovskitas de  $\text{KNbO}_3$  foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos com o objetivo de avaliar sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante Amarelo Remazol Ouro (RNL).

# **CAPÍTULO 2**

## **2 OBJETIVO**

Sintetizar o  $\text{KNbO}_3$  pelo método dos precursores poliméricos, verificar a influência da temperatura de calcinação na formação do material, caracterizá-los por técnicas de difração (DRX), espectroscópicas (infravermelho e UV-Vis) e quanto à área superficial (BET) e a partir disso, avaliar a propriedade fotocatalítica utilizando o corante Amarelo Remazol Ouro (RNL) em solução aquosa.

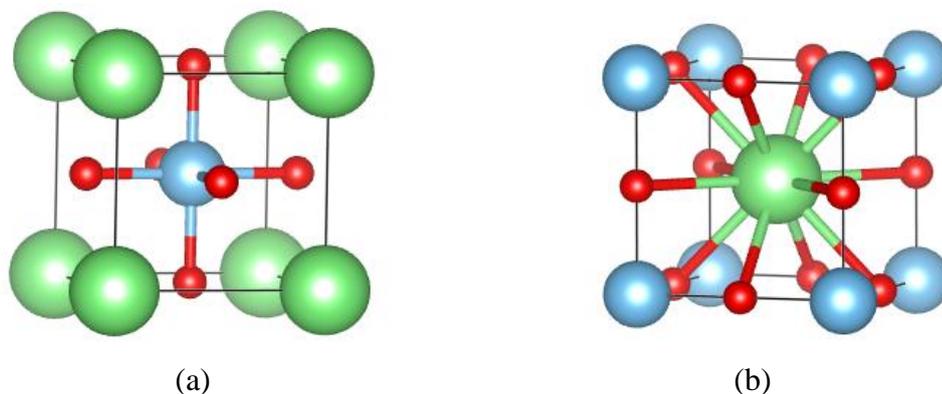
# CAPÍTULO 3

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Perovskitas

Entre os óxidos mistos, as perovskitas têm uma grande relevância. Esta designação ocorreu em 1830 por um químico e mineralogista alemão, Gustav Rose, que descobriu o mineral  $\text{CaTiO}_3$ . A vasta diversidade de propriedade desses compostos deriva do fato que os elementos metálicos naturais têm uma grande estabilidade de se manterem nesse tipo de estrutura e também por apresentarem a possibilidade de síntese com substituição de cátions, com fórmula do tipo  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$ . Estas características são responsáveis pela grande variedade de reações em que são utilizados como catalisadores, além da estabilidade dos estados de oxidação (PEÑA e FIERRO, 2001; TEJUCA *et al.*, 1989).

Os óxidos tipo perovskitas têm a fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , sendo A um cátion grande tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras; B um cátion menor, tal como metais de transição (SILVA, 2004). A estrutura ideal da perovskita é cúbica, na qual o cátion A (de maior tamanho) ocupa o centro de cada cubo, os cátions B ocupam os 8 vértices e os ânions situam-se na metade de cada uma das 12 arestas de cada cubo. Devido a isso, o sítio pode ser dodecaédrico, quando o cátion A estiver no centro, ou octaédrico, se B estiver no centro, como pode ser observado na Figura 3.1. Um grande número de elementos pode ser combinado para formar perovskitas com estrutura ideal ou ligeiramente deformada (SILVA, 2009).



**Figura 3.1.** Representação esquemática da estrutura perovskita (a) cátion B em sítio octaédrico e (b) cátion A em sítio dodecaédrico. Legenda: as bolinhas em verde, azul e vermelho correspondem ao átomo A, B e O respectivamente. (Fonte: Adaptado de JOHNSON e LEMMENS, 2008).

A grande maioria desta classe exibe desvios na estrutura. Em baixas temperaturas, grande parte das perovskitas apresentam distorções estruturais resultando em perda de simetria. A distorção surge pela combinação dos cátions A e B e uma distorção dos octaedros  $BO_6$ , formando redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais devido ao efeito Jahn-Teller e/ ou devido à substituição do cátion A (JOHNSSON e LEMMENS, 2008).

As perovskitas  $ABO_3$  apresentam propriedades físicas interessantes, tais como ferroeletricidade, ferromagnetismo, supercondutividade, condutividade térmica, fluorescência e termoeletricidade. Devido à sua estrutura e composição variada, materiais desse tipo são de grande interesse nas áreas de química do estado sólido, física, materiais avançados e catálise (PEÑA e FIERRO, 2001; TEJUCA e FIERRO, 1993). A Tabela 3.1 mostra algumas dessas aplicações.

**Tabela 3.1.** Aplicações da perovskita.

<b>Aplicação</b>	<b>Perovskita</b>
Capacitor de Multicamadas	$BaTiO_3$
Transdutor piezoelétrico	$Pb (Zr, Ti) O_3$
Interruptor	$LiNbO_3$
Supercondutor	$Ba (Pb, Bi) O_3$
Laser	$YAlO_3$
Ferromagnético	$(Ca, La) MnO_3$

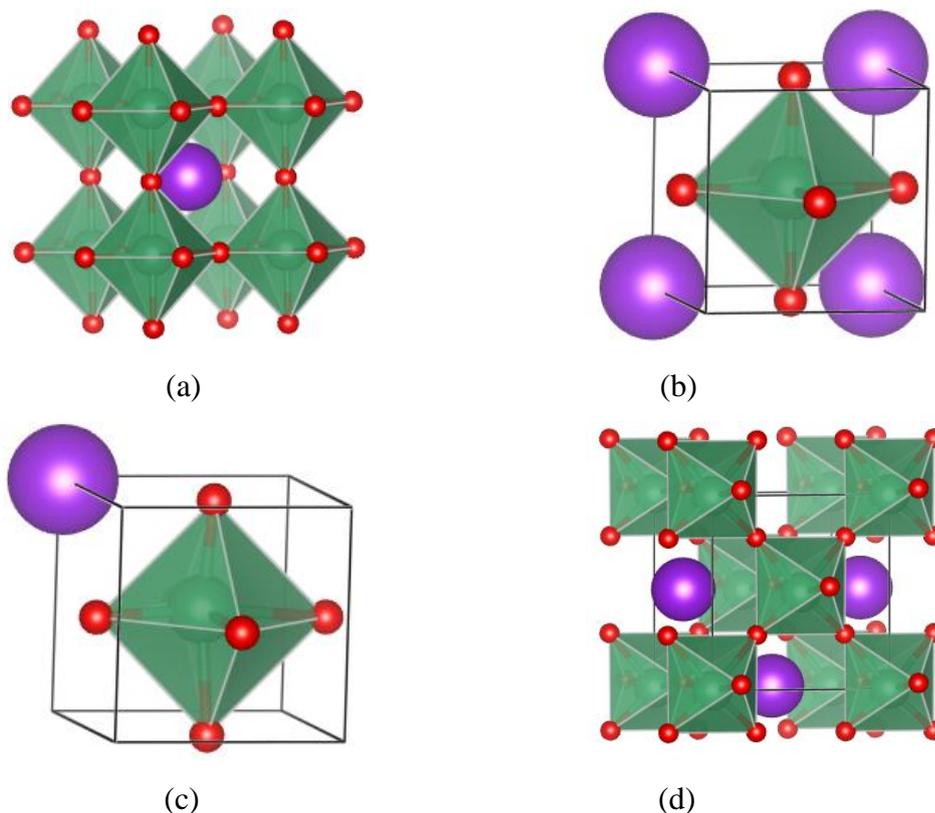
(Fonte: Adaptado de TEJUCA e FIERRO, 1993)

Óxidos de perovskitas, em particular o  $SrTiO_3$ , têm sido utilizados como fotocatalisadores, porém na fotodecomposição de água para geração de hidrogênio (PEÑA e FIERRO, 2001). Recentemente existem artigos publicados na literatura que relatam a atividade fotocatalítica de alguns desses materiais ( $SrTiO_3$ ,  $SrSnO_3$ ,  $KNbO_3$ ) na degradação de corantes orgânicos (DA SILVA *et al.*, 2013; JUNPLOY *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013).

### 3.1.1 Niobato de potássio ( $KNbO_3$ )

O niobato de potássio ( $KNbO_3$ ) é um composto ferroelétrico pertencente à família do titanato de bário ( $BaTiO_3$ ). É um material com estrutura cristalina do tipo perovskita, normalmente apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Amm2$ , seus parâmetros de rede teóricos são  $a= 3,971 \text{ \AA}$ ,  $b= 5,694 \text{ \AA}$  e  $c= 5,720 \text{ \AA}$  e apresenta inúmeras aplicações em campos tecnológicos, ópticos e ópticos não lineares (CHEN *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2002).

Nota-se que o cristal de niobato de potássio, com o aumento da temperatura, apresenta a seguinte sequência de transição de fase: romboédrica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica, em que as três primeiras são fases ferroelétricas e a última é paraelétrica (GOLOVINA *et al.*, 2013), como pode ser observado na Figura 3.2. Sendo assim, pode ser usado no estudo de transições de fase ferroelétricas. É importante observar que as duas últimas transições ocorrem acima da temperatura ambiente, com isso o cristal perde sua ferroeletricidade na transição da fase tetragonal para a cúbica (708 K), passando a uma fase paraelétrica (LI *et al.*, 2002; RAMOS-MOORE *et al.*, 2006).



**Figura 3.2.** Representação gráfica das estruturas perovskitas do KNbO<sub>3</sub> (a) em arranjo cúbico, (b) tetragonal, (c) romboédrico e (d) ortorrômbico. Legenda: as bolinhas em roxo, verde e vermelho correspondem ao átomo K, Nb e O respectivamente. (Fonte: Adaptado de HEWAT, 1973).

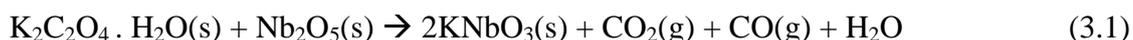
Por causa de suas propriedades, o niobato de potássio apresenta diversas aplicações, como exemplo, é interessante para duplicador de frequência, guia óptico de ondas, dispositivo transdutor eletromecânico, processador de dados ópticos, memória ferroelétrica não volátil, entre outras (CHANI *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 2003). Outra das possíveis aplicações deste material é o seu potencial como transdutor bio-compatível, sem chumbo, com resposta piezoelétrica controlável (MAGREZ *et al.*, 2006).

### 3.1.2 Métodos de obtenção do KNbO<sub>3</sub> (KN)

A literatura apresenta vários autores sintetizando o KN por diferentes métodos, entre eles, destacam-se o estado sólido, hidrotermal convencional, hidrotermal por micro-ondas e método sol-gel.

Birol *et al.* (2005) reportaram a síntese do KN pelo método do estado sólido e ressaltaram que a sua obtenção é um pouco minuciosa devido a evaporação do K<sub>2</sub>O em temperatura de 800 °C e, por isso, existe a possibilidade de formação de fase secundária. Antes de iniciar a calcinação, o material foi processado em um moinho de bolas. No recipiente foram colocados 20 g em quantidade estequiométrica de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, adicionou-se 40 mL de acetona e o material ficou em agitação por 24 horas a uma velocidade de 97 rpm. Após a moagem com as esferas, a pasta foi mantida em uma estufa à 120°C antes da calcinação. O material foi calcinado numa temperatura de 625 °C por 4 h e avaliaram os dados piezoelétricos e dielétricos.

Chaiyo *et al.* (2011) sintetizaram o KN pelo método do estado sólido modificado. Os reagentes de partida foram o oxalato de potássio monohidratado (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) e pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Os precursores foram pesados em quantidades estequiométricas, de acordo com a equação 3.1 abaixo:



Estes materiais foram misturados no moinho de bolas por 18 h. Em seguida, a mistura foi calcinada de 300 ° a 700 °C por 4 h para avaliar a influência da temperatura na obtenção do KN. As imagens de MEV sugeriram que o tamanho médio das partículas do pó obtido foi  $278 \pm 75$  nm.

Kinoshita *et al.* (2012) tentaram examinar o processo de síntese por estado sólido e a melhor fonte de potássio que leva a formação da fase de KN. As espécies utilizadas para o potássio foram o KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub> e como fonte de nióbio o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As misturas de partida foram calcinadas em ar por variação de temperatura de 400 °C – 800 °C durante 1 h. Com este estudo, observaram que os precursores de KHCO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> são os ideais para formação de fase pura, pois evita o incômodo higroscópico e a perda de estequiometria. O processo de moagem vai influenciar na morfologia do material sintetizado, observando que KHCO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> contribuem na formação do *core-shell* numa temperatura de calcinação em

torno de 600 °C. No caso do KNO<sub>3</sub> houve uma difusão maior do potássio, devido ao ponto de fusão baixo (330°C), isso não ajudou para a formação desse tipo de morfologia.

Lu *et al.* (1998) utilizaram o método hidrotermal convencional para a obtenção de fase pura de KN. O trabalho reporta a utilização de KOH e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como materiais de partida. O hidróxido de potássio foi dissolvido em água destilada com uma concentração de 8 mol.L<sup>-1</sup> e misturado com quantidades diferentes de pentóxido de nióbio (0,33; 1,66 e 3,32 g). Em seguida, as suspensões foram colocadas em um reator de teflon, as temperaturas utilizadas foram 200 e 250 °C e o tempo de reação variou de 2 a 11 horas. Com isso, puderam observar as mudanças na morfologia e o tamanho das partículas depende da quantidade de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Essas diferenças acarretam propriedades diferentes na intensidade de geração de segundo harmônico do KNbO<sub>3</sub>.

Goh *et al.* (2002) sintetizam dois tipos de perovskitas ortorrômbica pelo método hidrotermal convencional, no caso, NaNbO<sub>3</sub> e KNbO<sub>3</sub>. Para o niobato de sódio foi utilizado Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 30 mL da solução aquosa de NaOH (8,4 mol.L<sup>-1</sup>) e temperatura de 200 °C. Já para o niobato de potássio as condições foram as seguintes: 6,7 mol.L<sup>-1</sup> KOH / 0,15 mol.L<sup>-1</sup> Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 200 °C; 6,7 mol.L<sup>-1</sup> KOH / 0,25 mol.L<sup>-1</sup> Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 150 °C e 9 mol.L<sup>-1</sup> KOH / 0,38 mol.L<sup>-1</sup> Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 200 °C. Os autores observaram a presença do íon hexaniobato, antes da formação da fase perovskita do KNbO<sub>3</sub>, em concentrações menores da solução de KOH e em temperaturas mais baixas. Os materiais foram obtidos com sucesso.

Liu *et al.* (2003) usaram a rota hidrotermal convencional para sintetizar três tipos de niobatos, no caso, foram o KNbO<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> e KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. O KN foi obtido usando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 40 mL de KOH (4 - 6 mol.L<sup>-1</sup>). A suspensão foi colocada dentro de um reator de Teflon (autoclave) a uma temperatura de 120°C por 7 dias. O K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> é considerado um niobato lamelar e as condições utilizadas para esta síntese foi à dispersão de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em 10 mL de solução KOH (0,5 mol.L<sup>-1</sup>), em uma temperatura de 180°C por 4 dias. O KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, também lamelar, foi obtido pela mistura Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em solução de KOH variando de 1 - 4 mol.L<sup>-1</sup>, o material foi colocado numa temperatura de 180°C por 2 dias. Estas sínteses foram interessantes em termos de morfologias, pois houve a formação de nanobastões (KNbO<sub>3</sub>), nanoflocos (K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>) e nanofibras (KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), além disto os materiais foram sintetizados a baixas temperaturas, porém em tempos muito longos.

Hayashi *et al.* (2004) sintetizaram o KN pelo método hidrotérmico, no qual foram Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e KOH. As temperaturas de calcinação variaram em 200, 300 e 400 °C de 2 - 72 horas. O produto foi obtido com sucesso e a sua cristalinidade é responsável pela elevada atividade fotocatalítica para decomposição da água.

Wang *et al.* (2007) obtiveram o KN com estrutura ortorrômbica, através da rota hidrotérmica. Uma solução de KOH foi misturada com várias quantidades de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em seguida, as suspensões foram colocadas num forno pré-aquecido a 200 °C variando de 6 - 12 horas. A morfologia apresentou a forma de bastonete a cúbicas, quando a concentração de hidróxido de potássio foi de 6,25 - 15 mol.L<sup>-1</sup>. Em particular, quando a concentração de KOH era de 7,5 mol.L<sup>-1</sup> a morfologia dodecaédrica foi obtida.

Kumada *et al.* (2007) obtiveram simetria ortorrômbica, tetragonal e cúbica para o KN por reação hidrotérmica utilizando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em solução de KOH. A temperatura da reação foi de 160 e 200 °C por 12 h. O estudo observou que as razões molares de K/Nb nas fases cúbicas e tetragonais foram 0,91 e 0,94, respectivamente, e na fase ortorrômbica foi de 0,98.

Wang *et al.* (2009) sintetizaram nanobastões de KN por reação hidrotermal. Os materiais de partida foram o pentóxido de nióbio de grau analítico, hidróxido de potássio e dodecil sulfato de sódio (SDS). A mistura foi colocada em uma autoclave com temperatura de 180 °C por 48 horas. O uso do SDS foi de fundamental importância para a formação dos nanobastões.

Kim *et al.* (2012) obtiveram nanofios de KN por meio de reação hidrotérmica utilizando o nióbio metálico (Nb) como um dos reagentes de partida. Até então, a via mais utilizada para a síntese de nanofios destes niobatos tinha sido o método hidrotérmico usando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como pó precursor. Para o trabalho foi utilizado uma solução aquosa de KOH (15 mol.L<sup>-1</sup>) e nesta solução foi adicionado 0,874 g de nióbio metálico. Após isso, a mistura foi colocada em uma autoclave a 150 °C por 12 horas. Os nanobastões estavam na fase monoclinica e eram estáveis à temperatura ambiente, observando sua transformação na fase ortorrômbica após tratamento térmico a 450 °C.

Nazeri-Eshghi *et al.* (1990) utilizaram a rota sol-gel para a produção de KN. As soluções foram preparadas por dissolução de etóxido de potássio em metanol anidro. Uma proporção estequiométrica de etóxido de nióbio foi então adicionada à solução ficando em agitação por 3 h para assegurar a formação do complexo KNb[OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>x</sub>.[OCH<sub>3</sub>]<sub>y</sub>. A gelificação foi observada após 4 horas e o gel seco foi moído e peneirado. O pó foi calcinado a 600 °C por 2 h para a obtenção do material. Este método proposto apresenta um elevado grau de homogeneidade, por meio da formação de um complexo em solução.

Pribošič *et al.* (2005) sintetizaram nanoagulhas e nanoplacas de KN pelo método Pechini. Para a preparação dos pós, ácido cítrico e NbCl<sub>5</sub> foram dissolvidos em 100 mL e 50 mL de metanol, respectivamente. Com agitação contínua, a solução NbCl<sub>5</sub> foi adicionada lentamente à solução de ácido cítrico, em seguida acrescentou o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A solução foi agitada

durante 1 h para a obtenção de uma solução límpida, incolor, de complexos de metal - citrato. Esta solução, que contém cátions  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{K}^+$ , foi adicionada o etilenoglicol (EG). A mistura foi aquecida lentamente até 130 °C durante 1 h, antes de evaporar o metanol e, subsequentemente, para a promoção da esterificação entre o AC (ácido cítrico) e o EG. Durante a condensação da solução, formaram-se precipitados brancos, mas a substância sólida foi dissolvida quando a temperatura atingiu os 130°C. Após esterificação, um gel polimérico transparente e ligeiramente amarelado surgiu. A matéria orgânica foi eliminada a 180 °C durante 2 h. Os precursores foram calcinados a temperaturas de 460-900 °C por 4 h. Em 510 °C foi observada formação de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , porém com o aumento da temperatura o material ficou cristalino e sem presença de fase secundária.

Weber *et al.* (2005) obtiveram pó e filmes finos de KN através do método dos precursores poliméricos. Foi utilizado como reagentes para a solução de citrato, o carbonato de potássio e oxalato de nióbio. A resina polimérica foi preparada misturando a solução de citrato e de etilenoglicol a 90 °C sob agitação contínua. As proporções entre os cátions ( $\text{K}^+$  e  $\text{Nb}^{5+}$ ) e o ácido cítrico foi de 40:60 e entre o ácido cítrico e etilenoglicol foram fixadas em 3:1. A resina foi calcinada a 300 °C por 4 h para eliminação da matéria orgânica, uma segunda calcinação foi realizada de 500 a 750 °C por 1 h para obtenção do pó de KN. Os filmes foram obtidos por deposição química, do tipo, *spin coating*, em substrato de alumina nas mesmas condições de calcinação do pó.

Komarneni *et al.* (1992) publicaram um dos primeiros trabalhos de síntese de óxidos mistos por micro-ondas. A utilização da radiação de micro-ondas para formação dos óxidos leva a uma diminuição significativa da temperatura e do tempo de síntese. O KN de composição binária foi cristalizado com êxito sob condições hidrotermais de micro-ondas usando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e altas concentrações de KOH (10 mol.L<sup>-1</sup>), assim como misturas de KOH, KCl,  $\text{KNO}_3$  e KI. A temperatura do tratamento térmico foi em torno de 194 °C e tempo de 2 h, porém observou-se que com o aumento da concentração poderia diminuir a temperatura e cristalizar o KN. O tamanho das partículas foi controlado pela variação de tempo, temperatura e concentração de KOH. A formação de KN foi obtida com sucesso pelo processo hidrotermal de micro-ondas.

Paula *et al.* (2008) utilizaram o método hidrotermal de micro-ondas para a obtenção de fase pura e cristalina de KN. As suspensões foram preparadas ao adicionar  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em 50 mL de uma solução de KOH (7,5 mol.L<sup>-1</sup>). Esta dispersão foi transferida para um recipiente de teflon colocado no interior do forno de micro-ondas. Esse material é dissolvido no íon hexaniobato ( $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ) e a síntese ocorreu em uma temperatura de 200 °C durante vários

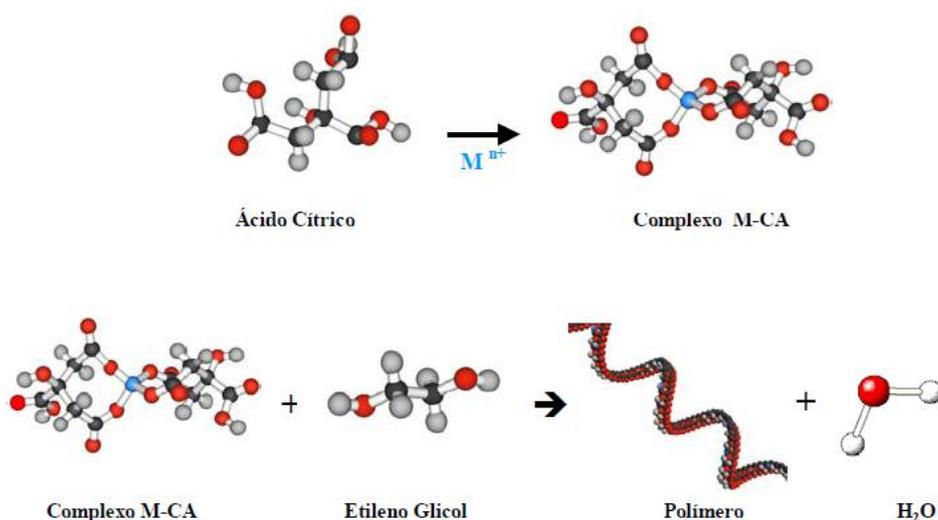
períodos de tempo (1 – 12 hrs). O aumento no tempo de síntese provocou mudança na simetria do material, passando de romboédrica para ortorrômbica.

Bo *et al.* (2011) sintetizaram o KN pelo método hidrotermal de micro-ondas, afim de obter esta fase com a variação de concentração de KOH. Em primeiro lugar, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi adicionado a 50 mL de uma solução de KOH com diferentes concentrações, que variaram de 1 mol.L<sup>-1</sup> a 15 mol.L<sup>-1</sup>. A reação foi realizada em 200 °C por 1 h. Observaram que o aumento da concentração de KOH favoreceu a formação do material observando-se uma transformação de simetria, em que passou de romboédrica para ortorrômbica e depois tetragonal. Foram estudadas as propriedades piezoelétricas e dielétricas do material.

### 3.1.3 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos foi desenvolvido por Pechini (1967) e está baseado na quelação de cátions metálicos que, ao reagir com ácido cítrico, formam complexos estáveis. Na sequência, ocorre uma reação de poliesterificação, a partir do etileno glicol, resultando em uma rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado formando uma resina polimérica com cátions uniformemente distribuídos (Figura 3.3).

Na etapa seguinte ocorre a calcinação, necessária para eliminação dos constituintes orgânicos e obtenção da fase desejada. Para a decomposição das cadeias poliméricas, a temperatura utilizada é de 300-350 °C (LAZARVIC *et al.*, 2009).



**Figura 3.3.** Representação esquemática do método dos precursores poliméricos (Adaptado de KAKIHANA *et al.*, 1999).

São vários os fatores que podem influenciar um bom resultado na síntese, entre eles são destacados: proporção ácido cítrico/metálico, ácido cítrico/etileno glicol, pH, quantidades em excesso dos reagentes a serem utilizados, entre outros. A razão ácido cítrico/metálico ( $AC:M^{n+}$ ) está associada diretamente à estequiometria dos óxidos, buscando garantir que todos os cátions estejam quelados (CHUN e DUNN, 1987).

Zanetti *et al.* (2001) reportam que a proporção AC:EG não promove mudanças estequiométricas no produto final, mas, implica na necessidade de variações na temperatura e no tempo de eliminação do material orgânico.

Como vantagens desse método têm-se, elevada homogeneidade química, controle da estequiometria, baixo custo, uma vez que os reagentes usados em grandes quantidades são relativamente baratos, e uma boa reprodutibilidade. As desvantagens são: grande quantidade de perda de massa, formação de fases secundárias e aglomerados (LEAL, 2006).

### 3.2 Fotodegradação de corantes têxteis

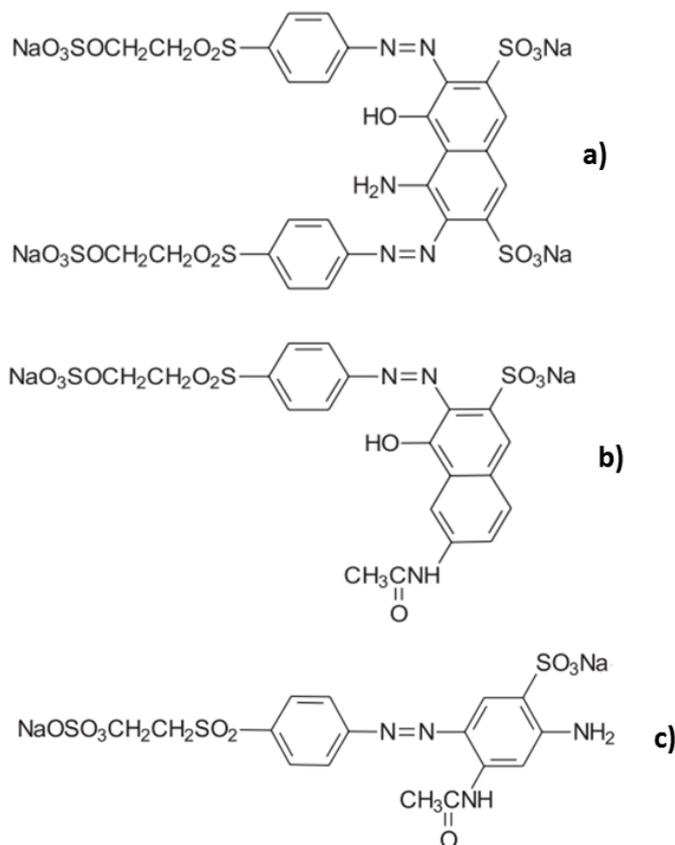
Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, uma das causas é o crescimento populacional e o aumento da atividade industrial. Com estes ingredientes os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observado através de alterações na qualidade do solo, ar e água (GUARATINI *et al.*, 2000).

Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial, mas também em função da grande quantidade de pequenos produtores, muitas vezes na forma de produções familiares que quase sempre estão à margem de sistemas fiscalizatórios e a capacidade de gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ *et al.*, 2002).

A indústria têxtil apresenta uma diversidade de fibras em que a coloração pode ser realizada por diversos tipos de corantes, os quais apresentam características próprias e bem definidas. A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente ligações iônicas, de hidrogênio, covalentes e interações de Van der Waals (GUARATINI *et al.*, 2000).

De modo geral, os corantes se dividem em dois grandes grupos: naturais (de origem vegetal ou animal), e os corantes artificiais ou sintéticos. Ambos podem ser classificados em

função de dois critérios: pela aplicação ou utilização e pela estrutura química (ALCÂNTARA *et al.*, 1996). Dentre os corantes sintéticos, os do tipo azo têm recebido uma grande atenção, podendo pertencer a diversas classes, entre eles: reativos, ácidos, básicos, diretos, dispersos, branqueadores, entre outros (MOURA, 2013). Cerca de 60% dos corantes utilizados em indústrias têxteis são corantes azos, que se caracterizam pelo grupo  $-N=N-$  ligado a sistemas aromáticos. Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Devido às grandes quantidades de corantes que não são fixados às fibras e são liberados no processamento têxtil, é importante que seja estudada a degradação destes corantes em condições (de pH, condutividade, etc.) (CATANHO *et al.*, 2006). A Figura 3.4 apresenta alguns desses corantes que são utilizados na indústria têxtil.



**Figura 3.4.** Representação das estruturas dos corantes: (a) preto remazol; (b) alaranjado remazol 3R e (c) amarelo ouro remazol RNL (CATANHO *et al.*, 2006).

As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção da cor e dos compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficientes. Os métodos que se destacam na remoção de corantes são: a

biodegradação, tratamento com ozônio, métodos eletroquímicos, processos físicos (adsorção com carvão ativado) e processos combinados (POAs) (KUNZ *et al.*, 2002).

### 3.2.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo amplamente utilizados como uma alternativa no tratamento de efluentes contaminados, em especial processos fotocatalíticos. Apesar de algumas peculiaridades, os mecanismos de ação dos POAs no processo de degradação dos contaminantes já são bem conhecidos. É notável, porém, que a investigação dos processos de síntese dos materiais utilizados nos POAs, assim como estudos sobre os efeitos inerentes às estratégias de síntese nos processos fotocatalíticos, ainda tenha sido pouco explorada (MOURÃO *et al.*, 2009).

Os POAs são alternativas tecnológicas extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações. A oxidação química é o processo no qual os elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Na maioria dos casos, a oxidação de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável, é de cinética bem lenta. Já os POAs são de cinética bem mais rápida, pois formam o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que representa um elevado potencial de oxidação, como mostrado na Tabela 3.2 (LACERDA, 2010).

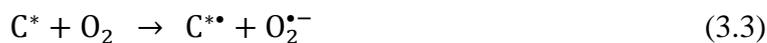
**Tabela 3.2.** Potencial de oxidação padrão de vários agentes oxidantes (LACERDA, 2010).

Espécie	Potencial (eV)
F <sub>2</sub>	3,0
OH	2,8
O <sub>3</sub>	2,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,8
KMnO <sub>4</sub>	1,7
HClO	1,5
ClO <sub>2</sub>	1,5
Cl <sub>2</sub>	1,4
O <sub>2</sub>	1,2

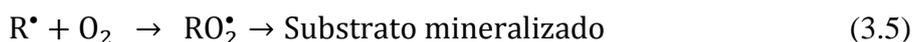
Os POAs podem ser divididos em dois grupos: os que envolvem as reações homogêneas usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e luz ultravioleta (UV); e os que promovem reações heterogêneas

pela recombinação de óxidos fotoativos como TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e ZnS com luz UV (NEELAVANNAN *et al.*, 2007; GARCIA *et al.*, 2006).

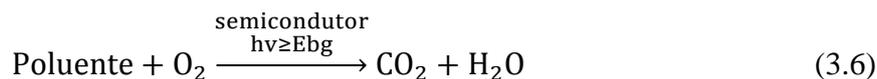
Os mecanismos mais conhecidos pelos POAs são o da fotólise direta e os dos semicondutores fotoexcitados. Na fotólise direta as reações de foto-oxidação ocorrem na excitação eletrônica do substrato orgânico (molécula a qual se pretende degradar) havendo uma transferência eletrônica do substrato no estado excitado (C\*) (Equação 3.2) para uma molécula receptora, geralmente o oxigênio molecular em solução (Equação 3.3). Esta transferência eletrônica forma radicais catiônicos e aniônicos que podem sofrer subsequente recombinação inibindo futuras reações, ou ainda pode ocorrer hidrólise do radical catiônico, responsável por posteriores reações de oxidação. O substrato pode também ser quebrado pela incidência da radiação (Equação 3.4) e formar radicais que reagem com o oxigênio molecular dissolvido (Equação 3.5) formando radical orgânico peroxil (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>). Estes radicais (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>) são considerados os verdadeiros propagadores da reação, podendo levar à completa mineralização do substrato.



ou



Dentre as maneiras de se gerar o radical responsável pelas reações de fotodegradação está o uso de semicondutores fotoativados. O processo global de fotodegradação de um composto orgânico utilizando-se semicondutores, quando ocorre a oxidação completa, pode ser representado pela seguinte equação reacional (Equação 3.6):



Porém, em muitos processos de fotodegradação utilizando semicondutores ou outros fotocatalisadores, não se consegue chegar à oxidação completa do composto, observando-se somente a formação de subprodutos (MOURÃO *et al.*, 2009).

### 3.2.1.1 Influencia dos parâmetros operacionais

Há muitos fatores que podem afetar a eficiência do processo fotocatalítico na degradação de corantes por semicondutores e, mais especificamente, para o  $\text{TiO}_2$ , o qual é um catalisador muito estudado nos processos de fotodegradação. Podemos avaliar dois parâmetros para o estudo de fotodegradação do KN, entre eles, destacam-se a influência do pH e a quantidade de catalisador utilizada na reação.

**Efeito do pH:** o pH tem uma grande influência na fotodegradação de corantes, já que essa variação leva a possíveis mudanças na superfície do catalisador. No caso do corante Remazol Amarelo Ouro, o  $\text{pK}_a$  varia de 3; 3,5 e 6,0. Isso significa que abaixo do pH 3, apenas cargas positivas são encontrados na molécula do corante, na faixa de pH entre 3 e 3,5; uma carga negativa aparece em função da desprotonação do grupo sulfônico. Na faixa de pH de 3,5 a 6, há duas cargas negativas devido à desprotonação do segundo grupo sulfatoetilsulfonila; enquanto que acima do pH 6, há apenas cargas negativas na molécula relacionadas à terceira desprotonação do grupo amida (TEIXEIRA, 2011). O ponto de carga zero para o  $\text{KNbO}_3$  está em torno de 3,2, isto significa que a superfície está carregada negativamente e o melhor pH para a realização dos experimentos será entre 3 e 3,5 (CHOI *et al.*, 2008).

**Efeito da quantidade de catalisador:** a quantidade de catalisador também pode afetar o processo de degradação. Observou-se que a taxa de descoloração pode crescer com o aumento da quantidade de catalisador. Isto ocorre porque se aumenta o número de sítios ativos na superfície do catalisador, provocando assim a formação de mais radicais  $\bullet\text{OH}$ . Lembrando que, a certo limite a solução começa a ficar turva e impedir a entrada da radiação, com isso diminui a atividade do fotocatalisador (MEHTA *et al.*, 2011).

### 3.2.1.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda (1972) descreveram a oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e

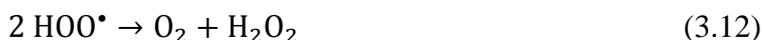
oxigênio. A partir de então, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A fotocatalise é baseada na utilização de um fotocatalisador (geralmente um semicondutor – SC) e ao receber uma energia superior ou igual ao seu *band gap* ( $E_g$ ), ocorre à excitação eletrônica que é a passagem de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), levando à formação de pares de cargas positivas (buracos ou  $h^+$ ) e negativas (elétrons ou  $e^-$ ).

Os pares elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ), então gerados, são os responsáveis pelas propriedades oxi-redutoras do semicondutor. Estes pares podem se recombinar, seja diretamente ou indiretamente, via defeitos de superfícies, pelos processos radiativos ou não, sem dar origem a uma reação química (recombinação de cargas). Se as cargas fotogeradas migrarem à superfície e encontrarem um receptor (R) e um doador de elétrons (D) adsorvidos, uma transferência de cargas ocorre, conforme descrito nas Equações (3.7) a (3.9) (OLIVEIRA, 2013).



Nos processos fotocatalíticos, além dos radicais hidroxilas ( $\cdot OH$ ) outros compostos intermediários reativos também são formados, tais como  $O_2^{\cdot -}$  e  $HO_2^{\cdot}$ . Na presença de oxigênio e água, o receptor de elétrons é geralmente oxigênio. O  $O_2$  é então reduzido a um radical aniônico superóxido  $O_2^{\cdot -}$  (Eq. 3.10) ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidropéroxido  $HO_2^{\cdot}$  (Eq. 3.11). Estes radicais podem reagir entre eles para formar o peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ , ou ainda o radical hidroxila,  $\cdot OH$ , extremamente reativo (HOFFMANN *et al.*, 1995).



Segundo Rauf e Ashraf (2009) existem dois prováveis mecanismos na reação fotocatalítica: o mecanismo direto que pode ser explicado com base na produção de elétrons e buracos pela fotoexcitação do catalisador, a molécula do corante adsorve diretamente sobre a superfície do catalisador, para formar um estado reativo onde ocorrerá a oxidação direta do corante. Já o mecanismo indireto está relacionado com a produção de pares elétron-buraco em que são fotogerados na superfície do catalisador. O buraco atrai moléculas de água que conduzem à formação de radicais HO• e H<sup>+</sup>, permitindo a formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se decompõem em radicais OH<sup>-</sup> por meio da sua reação com o oxigênio fornecido no meio. Finalmente, os radicais formados durante este mecanismo é responsável pela oxidação da molécula orgânica.

Um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, cristalinidade do material, da natureza e da quantidade de grupos ou espécies presentes na superfície do semicondutor (LOPES, 2013). Alguns autores vêm estudando o KN como fotocatalisador, tanto para a decomposição da água quanto na degradação de corantes orgânicos, como é descrito abaixo.

Liu *et al.* (2007) sintetizaram perovskitas de NaTaO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub> e KNbO<sub>3</sub>, avaliando a sua eficiência fotocatalítica para geração de hidrogênio. Os testes foram realizados em sistema fechado em que foram adicionados 0,1 g de cada fotocatalisador em 420 mL em uma solução de metanol e a fonte de luz era uma lâmpada de mercúrio (350 W). Os resultados mostraram uma atividade de 10 % para o KN.

Shi e Zou (2013) avaliaram a eficiência fotocatalítica do KNbO<sub>3</sub> e NaNbO<sub>3</sub> na fotorredução do CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub>. Neste trabalho, 0,1 g de amostra foram dispersas em um volume de 20 mL de metanol por 1 hora com irradiação de uma lâmpada de xenônio (300 W). Os resultados obtidos mostraram que o KN apresentou uma taxa de geração de CH<sub>4</sub> de 7 mg.L<sup>-1</sup>/h e o NaNbO<sub>3</sub> foi de 2,3 mg.L<sup>-1</sup>/h. Observaram que a reação dependia fortemente do catalisador e da irradiação de luz.

Wang *et al.* (2013) sintetizaram o KN e fizeram dopagem com nitrogênio com o intuito de avaliarem suas propriedades fotocatalíticas na degradação de poluentes orgânicos. Foram adicionados 20 mg de catalisador em um volume de 30 mL de solução do corante e a irradiação foi por 4 h utilizando uma lâmpada de xenônio (200 W). Segundo os autores, a morfologia exerce uma grande influência nos resultados de fotocatalise e a dopagem com nitrogênio aumentou significativamente os resultados, devido ao aumento de área superficial e a diminuição do *band gap*. Os fotocatalisadores seriam eficientes na degradação de corantes orgânicos.

Jiang *et al.* (2013) sintetizaram nanoestruturas de niobato de potássio com diferentes morfologias e avaliaram sua atividade fotocatalítica na degradação do corante Rodamina B. Na reação, 30 mg de catalisador foram misturados em 2 mL da solução de rodamina B (40 ppm), a lâmpada utilizada foi de xenônio (300 W) e o tempo de irradiação foi de 4 h. Os produtos obtidos pela rota hidrotermal convencional exibiram eficiência fotocatalítica controlada pela morfologia, sendo os resultados de taxa de degradação de 89% para nanocubos, 71% para nanofios, 54% para nanobastões e 41% para nanotorres.

Zhang *et al.* (2013) avaliaram as fases cúbica, ortorrômbica e tetragonal do KN com aplicação na fotólise da água. Nestes testes, 100 mg de catalisador foram suspensos em 80 mL de uma solução de metanol+água, irradiação com lâmpada de xenônio (300 W) e tempo de 5 horas. A ordem de maior taxa de produção de H<sub>2</sub> foi: cúbica (1242  $\mu\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ) > ortorrômbica (333  $\mu\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ) > tetragonal (118  $\mu\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ). O melhor desempenho fotocatalítico da fase cúbica é atribuído pela maior simetria nesse sistema.

# CAPÍTULO 4

## 4 METODOLOGIA

No presente trabalho foram sintetizados óxidos mistos, do tipo perovskita, com fórmula  $\text{KNbO}_3$ . Os materiais foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e obtidos em três etapas: síntese, pré-calcinação da resina e calcinação secundária.

Os reagentes e equipamentos utilizados na síntese dos fotocatalisadores estão listados na Tabela 4.1.

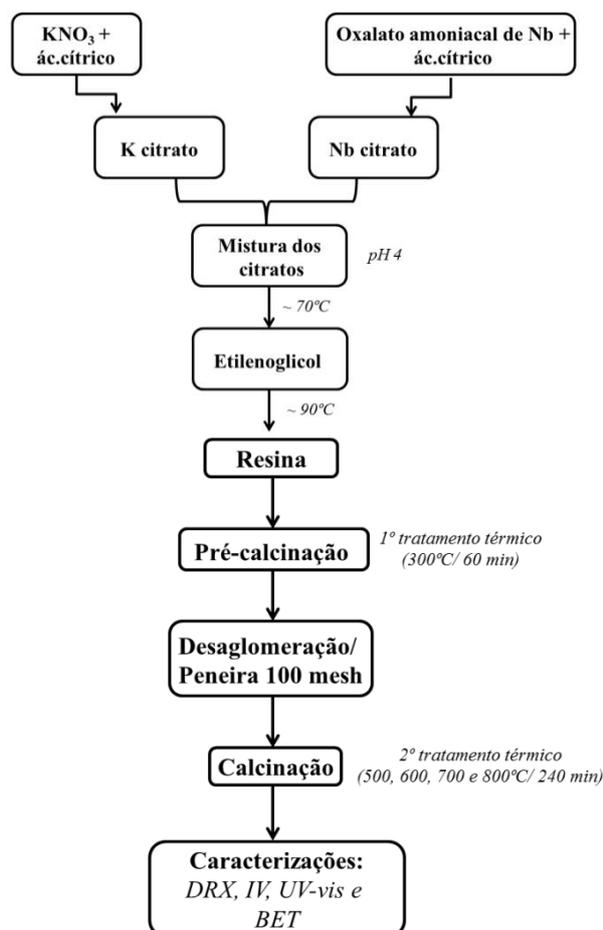
**Tabela 4.1.** Reagentes e equipamentos utilizados no processo de síntese do catalisador.

Reagentes	Fórmula Química	Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	192,12	99,5	Cargill
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	99,5	Vetec
Hidróxido de Amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	35,05	28-30	Vetec
Nitrato de Potássio	$\text{KNO}_3$	101,10	99,0	Merck
Oxalato Amoniacal de Nióbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	446,96	99,5	CBMM
Equipamentos	Modelo	Fabricante		
Aagitador/ Aquecedor	PC-420D	Corning		
Balança Analítica	AX 200	Shimadzu		
Mufla (Puff)	EDGCON 3P 1800	EDG		
Mufla (Precursor)	EDG 3P 7000	EDG		

### 4.1 Síntese do niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ) pelo método dos precursores poliméricos

A síntese foi realizada utilizando o nitrato de potássio e oxalato amoniacal de nióbio. Os citratos referentes a cada sal foram preparados separadamente sob agitação de 320 rpm em temperatura ambiente. Após a completa dissolução do AC (~ 20 min.) foram adicionados os metais de potássio e nióbio. A proporção ácido cítrico : metal foi de 3:1 em mol. Depois da solubilização dos sais (~ 30 min.) o pH foi levado a 4, usando hidróxido de amônio. Em seguida a temperatura foi aumentada gradativamente para ~70 °C e o etilenoglicol foi adicionado com uma proporção em massa de 40:60 (etilenoglicol : ácido cítrico). A mistura foi mantida sob agitação até a redução de 30% do volume de água e obtenção de um gel viscoso. A resina polimérica foi submetida a uma calcinação primária, a 300 °C por 1 h. Depois do resfriamento, o mesmo foi desaglomerado em almofariz de porcelana e passado em uma peneira de 100 mesh.

A partir do precursor foram realizadas as calcinações (500, 600, 700 e 800°C) e então as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do UV-vis (UV) e área superficial ( $S_{BET}$ ). As análises foram realizadas em temperatura ambiente, exceto área superficial específica. O fluxograma da síntese é mostrado na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Fluxograma da rota de síntese do  $\text{KNbO}_3$ .

## 4.2 Técnicas de caracterização

Todas as técnicas de caracterização utilizadas tiveram como principal objetivo identificar a formação do material e as eventuais modificações causadas pelo método de síntese. As condições de análise estão descritas nos seus respectivos tópicos.

#### 4.2.1 Análise térmica (TG/DTA)

As medidas termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) do pó precursor de  $\text{KNbO}_3$  pré-calcinado a  $300^\circ\text{C}/1\text{ h}$  foi realizada em um analisador térmico modelo DTG-60H da Shimadzu de modo a avaliar a evolução térmica dos pós obtidos. Para obtenção das curvas de TG/DTA foram utilizados, aproximadamente, 10 mg do pó precursor. A análise foi realizada em cadinhos de alumina sob fluxo de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar sintético no intervalo de temperatura entre  $28 - 1000^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

As amostras foram analisadas em um difratômetro XRD-6000, da SHIMADZU. Todas as amostras sólidas foram caracterizadas por DRX. Para a análise todos os materiais foram previamente passados por uma peneira de 200 mesh e em seguida, compactados em um porta-amostra, colocados no equipamento. A potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras no intervalo  $2\theta$  entre  $5$  e  $80^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $2^\circ\text{ min}^{-1}$ , antes de fazer toda a série de amostras um padrão de silício fornecido pela Shimadzu foi analisado. Com isso o cálculo estrutural para todas as amostras foi feito utilizando esse padrão (método do padrão externo). Os cálculos de parâmetro de rede foram realizados utilizando o programa Rede93 para os planos  $22,17^\circ$  (1 1 0);  $31,79^\circ$  (1 1 1);  $45,36^\circ$  (2 2 0);  $56,40^\circ$  (3 1 1) da estrutura ortorrômbica do  $\text{KNbO}_3$  e esses planos foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 32-822. Os cálculos de largura a meia altura foram obtidos a partir do ajuste do pico referente ao plano (1 1 0), que é o de maior intensidade para o niobato de potássio, utilizando o programa Peak Fit. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados empregando a equação de Scherrer (Equação 4.2) e o volume da célula unitária ortorrômbica foi determinada a partir de manipulação matemática das equações 4.3 e 4.4.

$$\bar{\tau} = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.2)$$

$$B^2 = B_a^2 - B_p^2 \quad (4.3)$$

Em que:

$\bar{\tau}$  = tamanho de cristalito

$\lambda$  = comprimento de onda

$\theta$  = ângulo de difração

B = largura a meia altura corrigida do pico (h k l)

$B_a$  = é a largura a meia altura do pico (h k l)

$B_p$  = é a largura a meia altura do pico (h k l) (Silício)

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (4.4)$$

Em que:

V = volume da célula ( $\text{\AA}^3$ )

a, b e c são os parâmetros de rede em ( $\text{\AA}^3$ )

#### 4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As amostras foram analisadas em um equipamento IR PRESTIGE-21, da marca SHIMADZU. Pelo método de pastilha de KBr. Foi mantida a mesma proporção KBr : Amostra (100mg : 1mg) para maior comparação entre as intensidades dos picos. As amostras foram maceradas com KBr em um almofariz de ágata e comprimidas a  $80\text{kN/mm}^2$ . A varredura foi feita no intervalo  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas, assim verificando as possíveis espécies químicas presentes no material.

#### 4.2.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2550, da SHIMADZU, no modo reflectância, utilizando para isso um modo ISR (acessório de integração esférica). As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda, de 190 a 900 nm. Para caracterização das soluções do corante, foi utilizado o modo transmitância, com acessório para líquido, tubos de quartzo e água como padrão.

O modelo de Wood e Tauc (1972) foi utilizado para interpretar o espectro UV/Visível de filmes e pós-cerâmicos. Esse modelo divide o espectro em três regiões em relação ao “gap”:

- Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton).

- Região B: Região dos valores médios de E.
- Região C: Região dos baixos valores de E.

Normalmente apenas é levantado o valor de  $E_g$ , “Gap” Ótico expresso em eV, a partir de dados da Região A.

$$E\alpha = (E - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (4.5)$$

Onde:

E = energia

$\alpha$  = absorvância

$E_g$  = “Gap” Ótico do Filme (eV)

$n = 2$

Para a determinação de  $E_g$  se deve partir da equação anterior. Ela nos leva à Equação 4.6:

$$(E\alpha)^n = (E - E_g) \quad (4.6)$$

Ao se traçar o gráfico de  $(E\alpha)^n$  versus E é possível calcular o valor de  $E_g$  para encontrar o valor do fóton.

#### 4.2.5 Medidas de adsorção/dessorção de $N_2$ para determinação de área superficial

Inicialmente, as amostras foram tratadas a 523 K por 2 horas em um BelprepII, da BEL, com fluxo de  $N_2$  (g), para eliminação de impurezas adsorvidas na superfície. As amostras foram, então, analisadas em um instrumento de adsorção volumétrica BELSORPII, da BEL JAPAN, utilizando  $N_2$ (g) e padrão de He, na temperatura de 77 K. O cálculo da área superficial foi realizado utilizando o método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (BET) (BRUNAUER *et al*, 1938) a partir dos dados de fisissorção de nitrogênio (CLAUSEN *et al*, 2000).

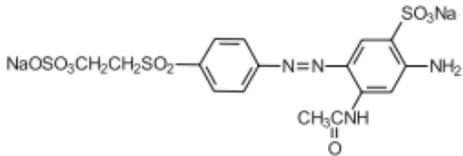
Todas as caracterizações foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais-LACOM - do Departamento de Química do CCEN na UFPB.

### 4.3 Testes fotocatalíticos

### 4.3.1 Corante

O corante azo utilizado na reação fotocatalítica foi o Remazol Amarelo Ouro (RNL). As informações a respeito do corante estão representadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Informações sobre o corante RNL.

Características	RNL
Fórmula Molecular	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub> .2Na
Peso Molecular (g/mol)	636
Comprimento de onda ( $\lambda_{\text{máx}}$ - nm)	411
pK <sub>a</sub>	3; 3,5 e 6
Fórmula estrutural	

### 4.3.2 Procedimento experimental

Nos ensaios fotocatalíticos a concentração do corante na solução foi fixada em 10 mg.L<sup>-1</sup>, a qual foi obtida a partir da diluição da solução estoque de 100 mg.L<sup>-1</sup>. Para os ensaios de fotodegradação, um volume de 15 mL de solução do corante RNL foram colocados em três placas de Petri, juntamente com 5 ou 20 mg do fotocatalisador, o tempo de radiação foram realizados em intervalos de 2 e 4 h e utilizou o pH 3 e 6, sendo que o segundo é referente ao da solução do corante. Os testes foram realizados em triplicata visando checar a reprodutibilidade. Após a reação, realizou-se a centrifugação das amostras durante 30 minutos a 5000 rpm em temperatura ambiente, seguida da filtração em papel de filtro quantitativo de faixa azul (1-2 $\mu$ m) para separar o fotocatalisador e assim realizar as medidas de UV-Vis.

Inicialmente, foram realizados os testes de fotólise que apresentaram um pequeno valor na descoloração da banda de 411 nm do RNL nos tempos de 2 e 4 h. O percentual de descoloração da solução do RNL foi calculado usando a Equação 4.7.

$$\text{Descoloração (\%)} = \left[ \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (4.7)$$

Em que:  $C_i$  é a concentração inicial do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $C_f$  é a concentração final do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

### 4.3.3 Sistema fotocatalítico

O sistema reacional é apresentado nas Figuras 4.2 e 4.3. O fotoreator foi confeccionado em madeira e suas dimensões são: 20 cm (altura) x 10 cm (largura) x 100 cm (comprimento) com aberturas nas laterais para efeito de saída dos gases como ozônio e resfriamento da solução. O interior foi todo forrado de papel EVA preta para minimizar os efeitos de dispersão da radiação. As amostras foram irradiadas por uma lâmpada de mercúrio UVC (253 nm  $\approx$  4,9 eV) da marca SuperNiko, modelo ZG-30T8, localizada na parte superior do reator.

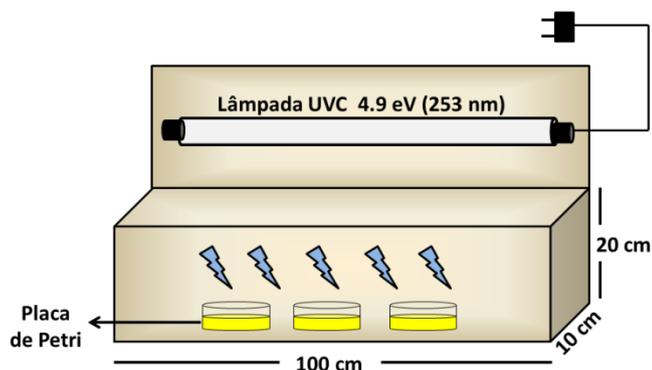


Figura 4.2. Esquema do fotoreator



Figura 4.3.(a) Imagem das placas contendo o corante e catalisador, dentro do fotoreator; (b) Imagem do interior do fotoreator.

# **CAPÍTULO 5**

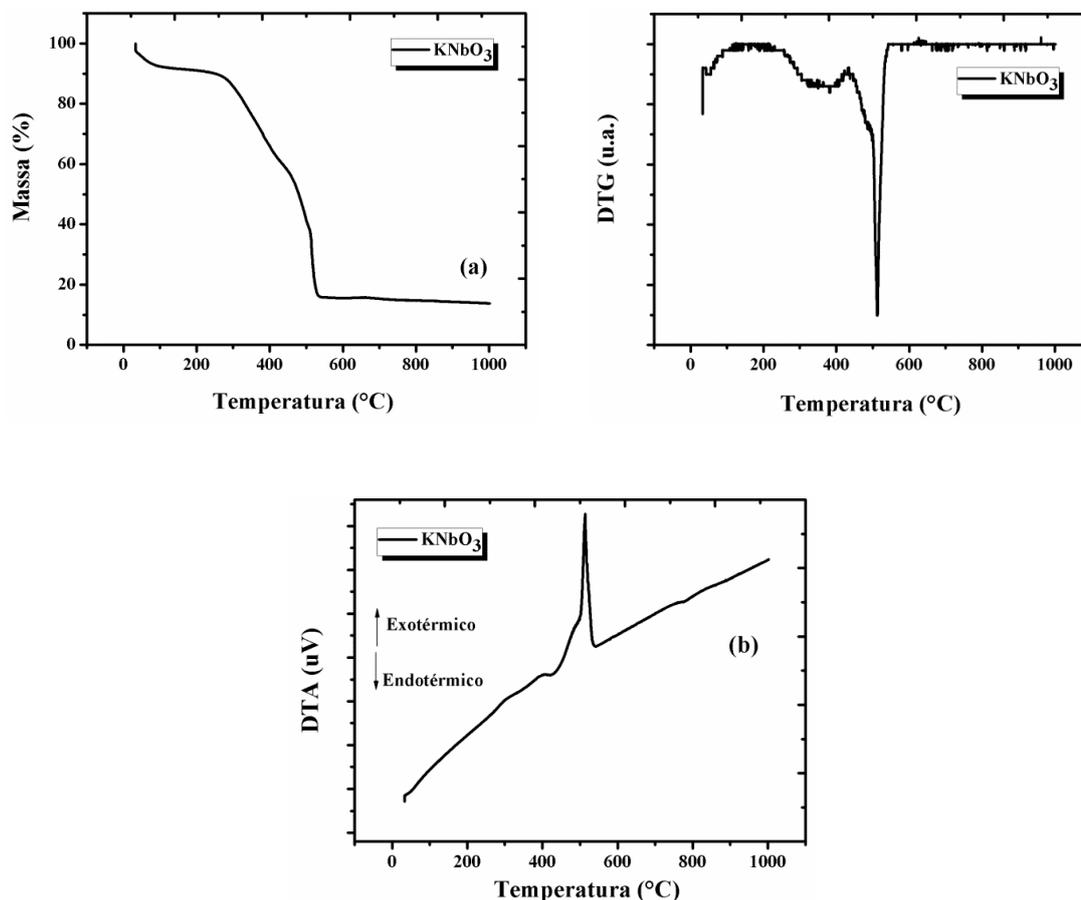
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados provenientes da obtenção e caracterização das perovskitas de  $\text{KNbO}_3$  e sua avaliação fotocatalítica na degradação do corante Remazol Amarelo Ouro.

### 5.1 Caracterização dos fotocatalisadores

#### 5.1.1 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

As curvas TG, DTG e DTA do precursor de  $\text{KNbO}_3$  são apresentados na Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Curvas de TG (a) e DTG (b) e DTA (c) da amostra do precursor de  $\text{KNbO}_3$  calcinadas a  $300^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ .

A curva da TG apresenta três etapas, sendo confirmada com pela DTG. A primeira etapa é referente à perda de água e gases adsorvidos; a segunda está relacionada à perda de material orgânico na faixa de  $300\text{-}420^{\circ}\text{C}$  e apresenta um pico exotérmico na DTA em torno

de 450 °C e o terceiro evento ocorre entre 420-540 °C na curva de TG e está relacionada com a decomposição da fase do  $K_4Nb_6O_{17}$ , apresentando um pico exotérmico na DTA na faixa de 440-560°C. Esse resultado está em concordância com os difratogramas do KN calcinado nas temperaturas inferiores. Acima da temperatura de 560°C ocorre à estabilização do KN, como é mostrado nas curvas de TG, DTG e DTA. Os resultados mostram que a cristalização desse material ocorre em duas etapas: formação de  $K_4Nb_6O_{17}$  nas temperaturas inferiores e o aumento da temperatura promove a formação do  $KNbO_3$  (PRIBOŠIČ *et al.*, 2005).

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as temperaturas e perdas percentuais em cada etapa.

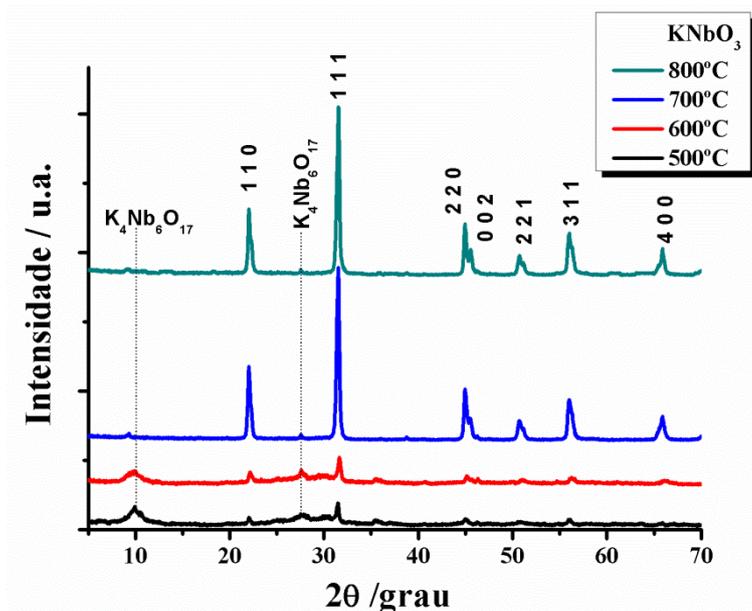
**Tabela 5.1.** Perda de massa da amostra de  $KNbO_3$

	Temperatura / °C	Perda de massa / %
1° evento	30-300	10
2° evento	300-420	30
3° evento	420-540	40

## 5.1.2 Difração de raios-X (DRX)

### 5.1.2.1 Avaliação a longo alcance do $KNbO_3$

A técnica de difração de raios-X (DRX) permite avaliar a organização do material sintetizado a longo alcance. Com a finalidade de acompanhar a cristalização das amostras de  $KNbO_3$ , difratogramas de raios-X das sínteses calcinadas a diferentes temperaturas foram obtidos (Figura 5.2). Os planos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 32-822, para  $KNbO_3$  ortorrômbica e a ficha JCPDS 76-977 para a fase secundária de  $K_4Nb_6O_{17}$ .



**Figura 5.2.** Difratogramas de raios-X das amostras de KNbO<sub>3</sub> calcinadas a diferentes temperaturas.

A análise dos difratogramas de raios-X mostrou que o material em 500 °C e 600 °C apresentou uma menor organização a longo alcance, ou seja, os picos referentes a fase perovskita estão com baixa cristalinidade, havendo a presença de fase secundária para K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>. A cristalização teve início em 500 °C, porém em 700 e 800 °C os picos tornaram-se mais definidos e mais cristalinos, diminuindo a fase do hexaniobato de potássio.

Pribošič et al (2005) propuseram a hipótese de que a formação da perovskita não ocorre diretamente a partir do precursor amorfo, mas através de uma fase cristalina intermediária. O material intermediário seria o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> cuja célula unitária é ortorrômbica e consiste em quatro folhas (-Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>-) empilhadas ao longo da direção *b* da célula. Cada folha é composta por uma camada de octaedros (NbO<sub>6</sub>) ao longo da direção [100] compartilhando os vértices e as arestas são compartilhadas ao longo da direção [001]. Na parte superior e na parte inferior desta camada, existem octaedros de (NbO<sub>6</sub>). Os átomos de potássio estão situados na parte superior e inferior das folhas, sendo que as ligações no interior das folhas são bem mais intensas que entre elas. A partir dessas considerações observaram que as folhas de K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> servem como molde para a formação da fase de KNbO<sub>3</sub>.

De acordo com estes resultados, os materiais sintetizados pelo método dos precursores poliméricos apresentaram alta estabilidade em temperaturas relativamente baixas (700-800 °C) e tempo de calcinação de 4 horas, o que torna o método de síntese favorável, havendo um menor custo do processo de síntese.

### 5.1.2.2 Avaliação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de KNbO<sub>3</sub>

A partir da ficha cristalográfica JCPDS 32-822 para a estrutura perovskita ortorrômbica *Cm2m* do KNbO<sub>3</sub>, foram calculados os parâmetros de rede (a, b, c) e o volume da célula unitária (V) para as amostras de KNbO<sub>3</sub> calcinadas em 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.

**Tabela 5.2.** Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de KNbO<sub>3</sub> calcinadas em 500°C, 600°C, 700°C e 800°C.

Temperatura (°C)	Sistema	Parâmetros de rede (Ortorrômbica)		Volume de célula unitária	
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
	KNbO <sub>3</sub> *	5,70	5,70	4,00	129,00
500	KNbO <sub>3</sub>	5,66	5,64	3,96	126,44
600	KNbO <sub>3</sub>	5,66	5,64	3,96	126,44
700	KNbO <sub>3</sub>	5,66	5,64	3,96	126,44
800	KNbO <sub>3</sub>	5,66	5,64	3,96	126,44

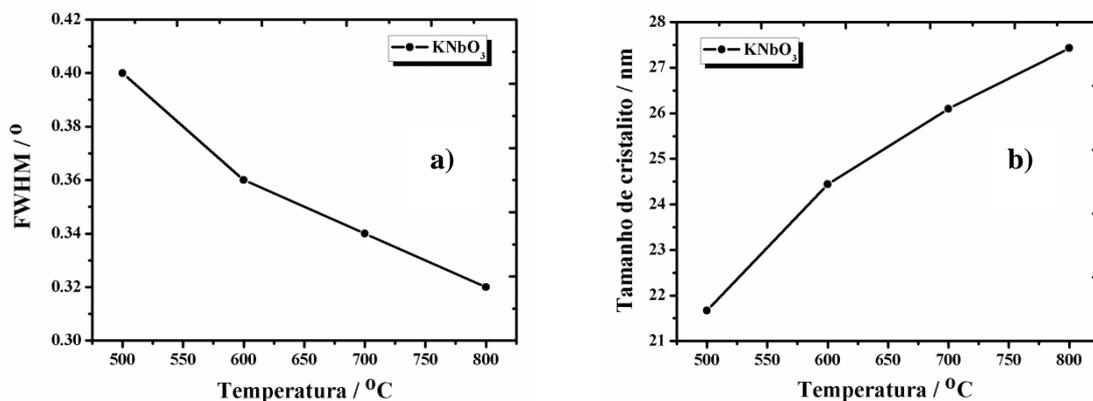
\*KNbO<sub>3</sub> (teórico) JCPDS 32-822

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5.2, observou-se que não houve variação nos parâmetros de rede quando comparados com os valores padrão, porém o aumento da temperatura não foi um fator determinante para esta diminuição. Nas amostras de KN foram observadas uma pequena contração do volume da célula unitária em comparação com o padrão, isso pode acontecer devido as distorções no octaedro.

### 5.1.2.3 Largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalitos ( $\bar{t}$ ) das amostras de KNbO<sub>3</sub>

Com o cálculo da largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração de raios-X é possível verificar a ordem a longo alcance e o tamanho de cristalitos ( $\bar{t}$ ) das perovskitas. Com a finalidade de verificar a periodicidade a longo alcance das perovskitas de KNbO<sub>3</sub>, foi realizada o ajuste dos picos referentes ao plano (111) das amostras de KNbO<sub>3</sub>, calcinadas em

500°C, 600°C, 700°C e 800°C. Os valores de FWHM e tamanho de cristalitas são apresentados na Figura 5.3.

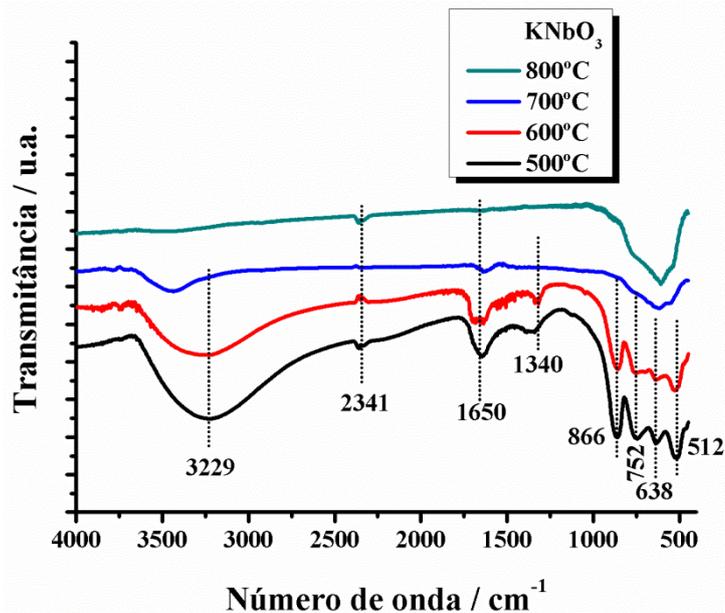


**Figura 5.3.** Representação gráfica: Valores de FWHM (a) e tamanho médio de cristalitas (b) das amostras de KNbO<sub>3</sub> calcinadas em 500°C, 600°C, 700°C e 800°C.

Pode-se notar que os valores de FWHM vão diminuindo e o tamanho médio de cristalitas tornam-se maiores com o aumento da temperatura. De acordo com a equação de Scherrer o tamanho médio dos cristalitas é inversamente proporcional ao FWHM, indicando que os resultados estão coerentes, já que o material vai ser tornando mais cristalino a longo alcance, favorecendo uma maior mobilidade aos átomos dentro da rede cristalina e proporcionando uma organização dos cristais (NASCIMENTO, 2007).

### 5.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho do material sintetizado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C e 800°C são apresentados na Figura 5.4.



**Figura 5.4.** Espectros vibracionais na região do infravermelho de KNbO<sub>3</sub> calcinados em diferentes temperaturas.

Na Figura 5.5 foram observadas as vibrações no material sintetizado. Como se pode notar, as bandas em 3229 e 1650 cm<sup>-1</sup> são associadas à adsorção de H<sub>2</sub>O na superfície das amostras. Em 2341 e 1340 cm<sup>-1</sup> estão relacionados com o CO<sub>2</sub> que se adsorveu na superfície do material (ZHANG *et al.*, 2013). Na caracterização a longo alcance foi notada a presença de fase secundária para o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> e como a espectroscopia de infravermelho é sensível nas ligações entre os octaedros, observou-se que as bandas em 866 e 752 cm<sup>-1</sup> são as vibrações referentes aos octaedros altamente distorcidos (NbO<sub>6</sub>) da estrutura, os quais possuem ligações curtas de Nb=O e com caráter de dupla ligação (MACZKA *et al.*, 2010).

A banda em torno de 638 cm<sup>-1</sup> é representada pela vibração O-Nb-O do modo ν<sub>3</sub> dos octaedros compartilhados pelo vértice e a banda em 512 cm<sup>-1</sup> está associada aos octaedros (NbO<sub>6</sub>) que compartilham a aresta (ZHANG *et al.*, 2013). Com isso o material sintetizado apresentou melhor organização a curto alcance, com o aumento da temperatura.

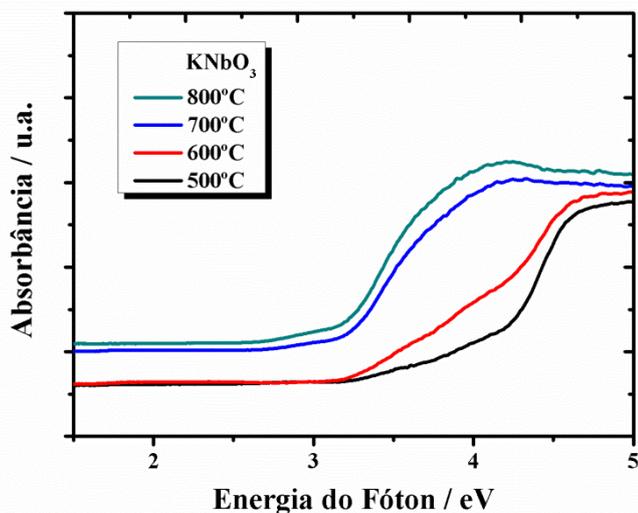
#### 5.1.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

A partir das curvas de absorção foram calculados os valores do gap para as amostras de KN, como é mostrado na Figura 5.5, utilizando o método descrito por Wood e Tauc (1972).

Duan *et al.* (2001) calcularam o gap teórico do KN utilizando cálculos quânticos e o valor encontrado foi de 3,1 eV. Shi *et al.* (2012) sintetizaram o niobato pelo método do estado

sólido e obtiveram um gap de 3,1 eV. Pelo método hidrotermal convencional Liu *et al.* (2003) conseguiram um gap de 3,5 eV. Já pelo método sol-gel, a literatura não reporta valores de gap para o KNbO<sub>3</sub>.

É observado na Figura 5.5 que as amostras de 500°C e 600°C apresentam uma região de absorção (cauda de Urbach) que é característica de estruturas desordenadas. Esse comportamento está relacionado ao grau de desordem do material e o aumento dessa cauda implica numa crescente probabilidade de ocupação de estados mais profundos dentro da região do gap. Já nos espectros de 700°C e 800°C, o valor de gap está de acordo com a literatura que é de 3,2 eV, apresentando um gap direto, já que esse resultado promove uma recombinação mais fácil dos pares elétrons-buracos. Postnikov *et al.* (2000) estudaram a densidade de estados (DOS) do KNbO<sub>3</sub> e verificaram que a banda de valência (BV) é predominantemente contribuída pelos orbitais 2p do oxigênio, e a banda de condução (BC) apresenta os orbitais 4d do nióbio. A diferença de gap que ocorre nesse material é devido aos defeitos da fase cristalina, pois o aumento da temperatura provoca uma organização do material. Os valores do gap experimental são apresentados na Tabela 5.3.



**Figura 5.5.** Espectros de absorbância na região do Ultravioleta-visível em elétron-volt do KNbO<sub>3</sub>, calcinados a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C.

**Tabela 5.3.** Valores do gap óptico das amostras de KNbO<sub>3</sub> calcinados a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C por 4 h.

Sistema (KNbO <sub>3</sub> )	Gap óptico (eV)
500°C	3,04
600°C	3,18
700°C	3,23
800°C	3,25

O material apresenta duas bandas de absorção, uma em torno de 300 nm referente ao  $K_4Nb_6O_{17}$  e outra em torno de 388 nm para o  $KNbO_3$ . Já nas temperaturas de 700°C e 800°C, em que o material apresenta-se cristalino, os espectros de UV-vis mostram somente esta última banda de absorção que é relativa ao KN (SHIGUIHARA, 2004; HAYASHI *et al.*, 2004). Nota-se que a temperatura de calcinação é um fator importante para a cristalização do material. E esses resultados corroboram com os anteriores.

### 5.1.5 Área superficial específica ( $S_{BET}$ )

Os resultados de área superficial específica do KN nas diferentes temperaturas de calcinação são apresentados na Tabela 5.4. Foi observado que o aumento da temperatura diminuiu o valor da área superficial e o volume de poro, porém o tamanho da partícula foi aumentando. Esses valores apresentam concordância, já que o método dos precursores poliméricos promove a formação de aglomerados.

De acordo com os valores do volume do poro, pode-se dizer que esses materiais apresentam uma isoterma do tipo II, que é característico de sólidos não porosos.

**Tabela 5.4.** Valor de área superficial específica, volume de poro e tamanho de partícula para a amostra de  $KNbO_3$  na diferentes temperaturas.

$KNbO_3$	$S_{BET}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	Volume do poro ( $cm^3.g^{-1}$ )	$P_{BET}$ (nm)
500 °C	10,5	181	123,7
600 °C	9,6	171	135,3
700 °C	5,7	117	227,8
800 °C	5,2	116	249,7

A aplicação das perovskitas como catalisadores é muito limitada, devido a obtenção de áreas superficiais muito pequenas, geralmente menor que  $5 m^2.g^{-1}$ . E a principal razão da área baixa obtida, deve-se ao fato de que essas classes são essencialmente fases de óxidos obtidas por métodos com temperatura elevada (FILHO, 2012). Além de apresentar uma alta densidade, ou alta compactação na organização de sua estrutura cristalina.

Vários autores sintetizaram o  $KNbO_3$  por diversas rotas para a avaliação da área superficial, em que alguns encontraram valores bem superiores e outros inferiores, quando comparado com o material em estudo.

Wohlrab *et al.* (2006) sintetizaram nanopartículas de KN por um método utilizando poli (vinil álcool) (PVA), açúcar e carvão ativado para obtenção da fase pura e com isso promoveram uma área superficial em torno de  $188 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Wang *et al.* (2013) observaram que a dopagem do KN com nitrogênio favorece uma maior área superficial, neste caso o valor passou de  $3,81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para  $9,70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Sabendo que o KN foi obtido pelo método hidrotermal convencional (autoclave).

Lan *et al.* (2011) prepararam nanofios e nanohastes de KN pelo método hidrotermal convencional. Os valores de área superficial foram de  $4,80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $3,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Choi *et al.* (2008) sintetizaram o KN pelo estado sólido e foi calcinado em  $650^\circ\text{C}$ ,  $775^\circ\text{C}$  e  $925^\circ\text{C}$  por 10 horas, sendo que a área superficial nestas temperaturas foram de 4,35; 3,08 e  $2,14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Observaram que o aumento da temperatura diminui a área superficial específica.

Os resultados obtidos apresentaram resultados significativos de área superficial quando comparados com os métodos de síntese acima, porém a literatura não reporta valores para o método dos precursores poliméricos.

## 5.2 KNbO<sub>3</sub> aplicado na descoloração da solução contendo azo-corante

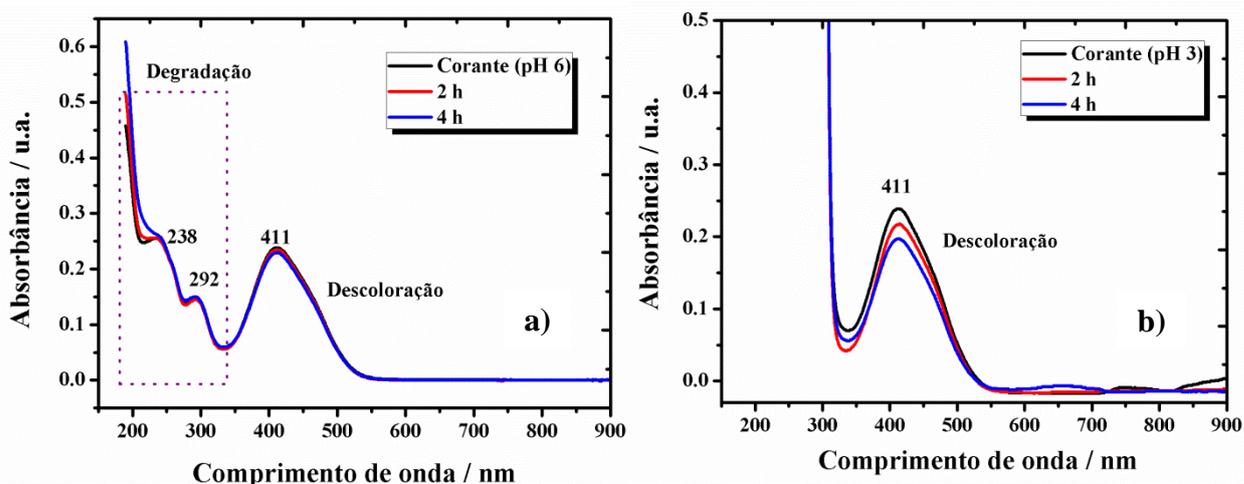
### 5.2.1 Fotodegradação do azo-corante

Foram realizados ensaios para verificar as bandas de absorção na região do UV-Vis do corante RNL. A absorção máxima localiza-se em 411 nm proveniente do grupo azo representa a descoloração. A banda em 292 nm pode ser atribuída à transição  $\pi$ -  $\pi^*$  relacionado com o anel aromático ligado ao grupo -N=N-, na diminuição da absorbância nessa região e em 238 nm indica uma degradação por parte dos grupos aromáticos do corante (MOURA, 2013).

O catalisador utilizado para fotocatalise foi o KNbO<sub>3</sub> na temperatura de calcinação de  $800^\circ\text{C}$  / 4h, em que foi observado uma maior cristalinidade quando comparada com as outras temperaturas de calcinação. As análises espectroscópicas demonstraram que o procedimento de fotodegradação na presença do KNbO<sub>3</sub> mostrou-se eficiente na diminuição nas bandas de absorção do RNL quando alguns parâmetros foram modificados, conforme veremos a seguir.

Na Figura 5.6 são apresentados os resultados dos ensaios em branco (fotólise), somente com luz UV sem catalisador. Observou-se que quase não houve descoloração em pH

6, pois não ocorreu nenhuma diminuição significativa nas banda de absorção, em 411 nm e nas bandas de degradação em 238 e 292 nm. O aumento do tempo (2 e 4 h) não apresentou mudança significativa. Na análise com o pH 3 houve diminuição da banda em 411 nm com o aumento do tempo, como a solução do corante RNL é igual a 6, este pH é preparado em solução tampão de biftalato de potássio. Observa-se que as bandas de degradação não existem, e há um “estouro” na absorbância que é referente ao tampão.



**Figura 5.6.** Espectros de UV-Vis das soluções do corante, em tempos diferentes (a) pH 6 e (b) pH 3 para o processo de fotólise direta.

Na radiação da solução do corante sem catalisador (branco), em pH 6, por 2 h, não houve atividade e em 4 h a porcentagem foi de 1 %. No pH 3 houve uma diminuição na absorção, com duas 2h a porcentagem de descoloração foi em torno de 5% e com 4h em torno de 7%, mostrando uma certa dependência com o aumento do tempo de exposição a lâmpada, ou seja, quanto maior o tempo de radiação maior a fotólise.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos nos testes de fotocatalise, foram realizados testes de adsorção, como observado na Figura 5.7. O gráfico mostra que não houve adsorção em pH 6, pois o corante exerce pouca interação com o catalisador. Já no pH 3 o resultado foi satisfatório, a melhor porcentagem obtida foi de 23%, neste caso há uma interação significativa do corante com o catalisador.

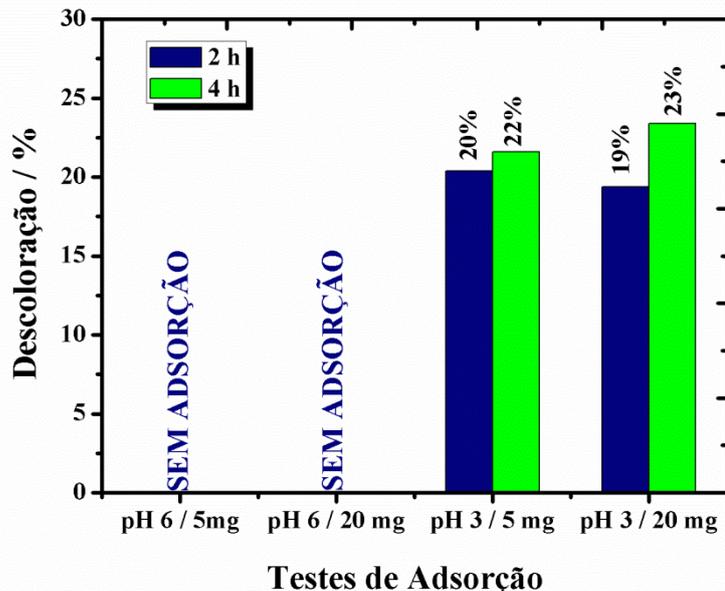
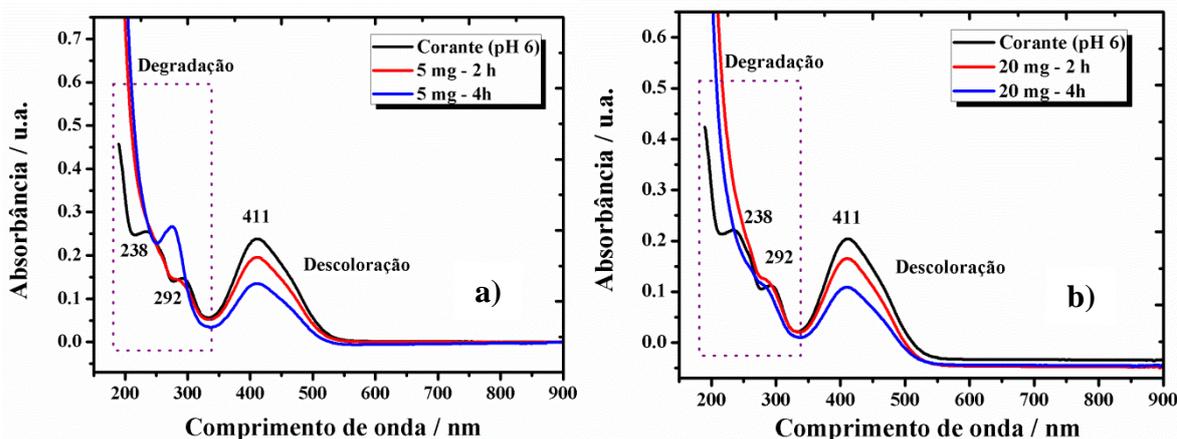


Figura 5.7. Testes de adsorção realizado nas amostras de  $\text{KNbO}_3$ .

Com estes resultados foi observado que o catalisador em pH 3 apresenta um mecanismo direto, já que houve adsorção. Mas para afirmar este resultado é necessário realizar estudos cinéticos e identificar a melhor isoterma para esse sistema fotocatalítico.

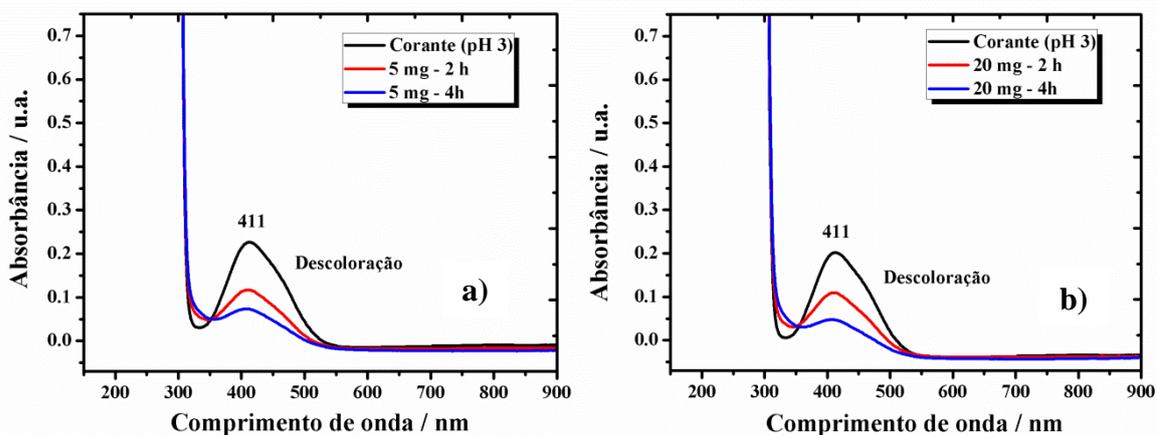
A Figura 5.8 apresenta os espectros de UV-vis obtidos para a decoloração do corante RNL em pH 6, utilizando massa de catalisadores (5 e 20 mg) e tempos diferentes (2 e 4 h). Os resultados mostraram que uma menor quantidade de catalisador proporciona uma melhor eficiência fotocatalítica, já que o volume usado é pequeno e uma maior quantidade de catalisador provoca uma turbidez no sistema. O aumento do tempo ajuda na diminuição dos valores de absorbância.

As bandas centradas a 238 e 292 nm no espectro de UV-Vis mudam o seu perfil quando o catalisador é usado, indicando que além da quebra da ligação  $-\text{N}=\text{N}-$ , outras alterações também podem estar acontecendo.

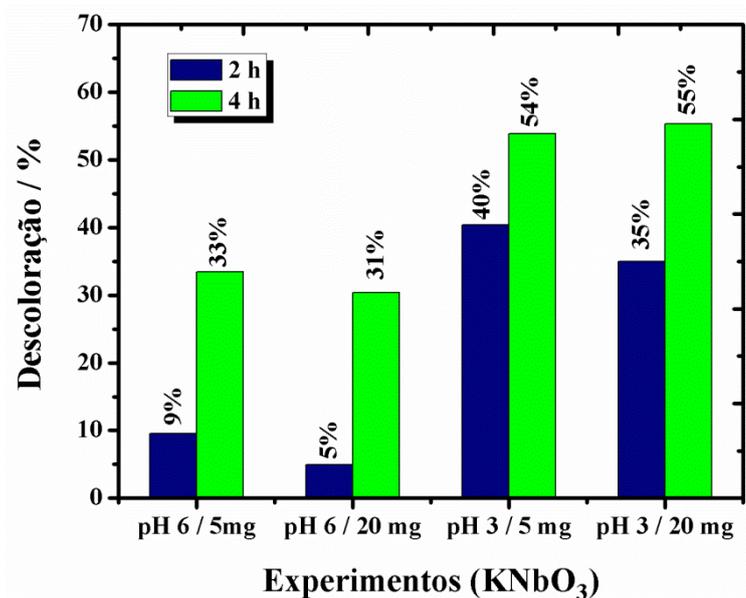


**Figura 5.8.** Espectros de UV-Vis das soluções do corante no pH 6, em tempos diferentes (a) 5 mg e (b) 20 mg de  $\text{KNbO}_3$ .

Como houve mudança do pH na solução do corante para a realização dos testes fotocatalíticos, a Figura 5.8 apresenta os espectros de UV-vis para pH 3 e mostra que o aumento do tempo de radiação e uma menor quantidade de catalisador melhora os resultados de fotocatalise, já que há uma diminuição significativa na banda de descoloração em 411 nm do corante RNL.



**Figura 5.9.** Espectros de UV-Vis das soluções do corante no pH 3, em tempos diferentes (a) 5 mg e (b) 20 mg de  $\text{KNbO}_3$ .



**Figura 5.10.** Resultados de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ).

Um estudo de pH foi realizado para avaliar a atividade do catalisador, como mostra a Figura 5.10. Foi observado que em pH 3 o fotocatalisador apresentou uma melhor eficiência

fotocatalítica quando comparado com o pH 6. Isso ocorre, porque o KN apresenta um ponto de carga zero em 3,2, sua superfície está carregada negativamente, e o melhor pH para a realização dos experimentos é entre 3 e 3,5 (CHOI *et al.*, 2008), já que o corante nessa faixa apresenta uma superfície com cargas positivas, havendo uma melhor interação nesse sistema.

Em linhas gerais, os resultados mostraram que a mudança de pH, quantidade de catalisador e tempo de radiação proporcionam diferentes valores de porcentagem de descoloração, então o resultado de maior eficiência apresentou um pH 3 / 20 mg / 4 h com 55% de porcentagem e a menor foi de 5% com condições de pH 6 / 20 mg / 2h.

Realizaram-se testes de fotocatalise com a temperatura de 700°C para um estudo comparativo com a de 800°C, que tiveram melhores resultados no pH 6 e 3, como é mostrado na Figura 5.11.

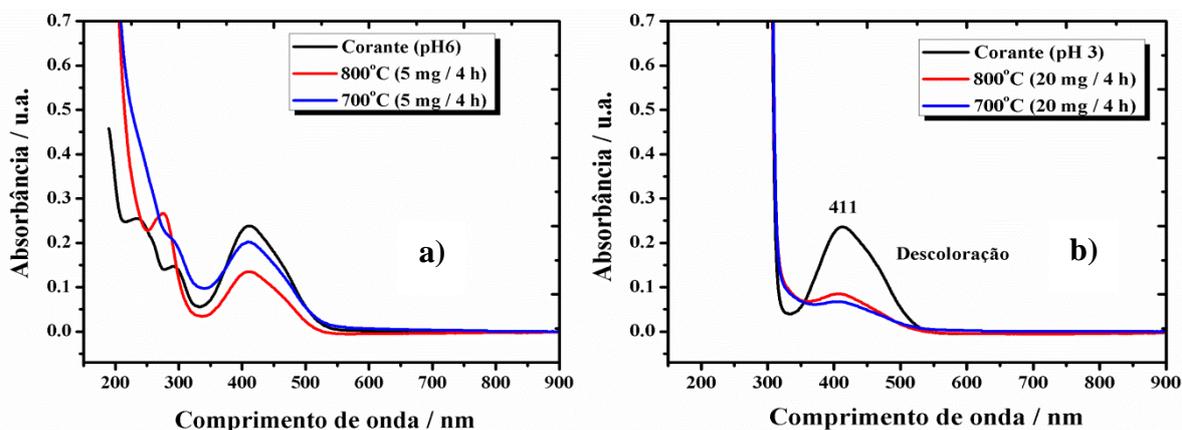


Figura 5.11. Espectros de UV-Vis das soluções do corante, em 700°C e 800°C (a) pH 6 (b) pH 3 do KNbO<sub>3</sub>.

A Figura 5.11 mostra que em pH 6 a diminuição da temperatura não ajudou na descoloração do corante RNL apresentando uma porcentagem em torno de 11 % quando comparado com a temperatura de 800°C que foi de 33 %, mas em pH 3 a diminuição da temperatura favoreceu de forma significativa nos resultados, pois o valor passou de 55 % para 67 % com a diminuição da temperatura. Em linhas gerais, o pH é um fator que influencia nos testes fotocatalíticos para esse sistema. Em termos de economia a diminuição da temperatura de calcinação promove bons resultados na descoloração do corante amarelo remazol ouro em solução aquosa.

# CAPÍTULO 6

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1 Conclusões

A síntese do  $\text{KNbO}_3$  pelo método dos precursores poliméricos, mostrou-se eficiente para a obtenção do material proposto, de acordo com as caracterizações. Além disso, o método apresentou vantagens com relação ao tempo e condições de síntese.

De acordo com os difratogramas de raios-X, os materiais obtidos apresentaram organização a longo alcance com o aumento da temperatura de calcinação, e redução dos picos com relação à fase secundária de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ . As caracterizações espectroscópicas (IV e UV-Vis) mostraram a forma das fases características do DRX, com a formação do material e a presença da fase secundária, a qual foi diminuída com o aumento da temperatura de calcinação.

O aumento da temperatura de calcinação diminuiu o valor da área superficial e o volume de poro, porém o tamanho da partícula foi aumentando. Esses valores apresentam concordância já que o método dos precursores poliméricos promove a formação de aglomerados. As isotermas são classificadas como do tipo II, que é característica de sólidos não porosos.

Para os resultados de fotocatalise houve a variação em termos de pH da solução do corante RNL, massa de catalisador e tempo de radiação sob luz UV. Partindo dos valores de descoloração fotocatalítica, o  $\text{KNbO}_3$  apresentou uma melhor eficiência quando foi utilizado o pH 3, menor quantidade de catalisador e tempo de radiação de 4 h, exibindo uma porcentagem de 55 % de descoloração. Quando comparado com a temperatura de 700°C esse valor aumentou significativamente para 67 % de descoloração, isso por causa da melhor interação do catalisador com o corante no pH 3.

## 6.2 Sugestões para estudos posteriores

Partindo de resultados e ideias deste trabalho, sugerimos como estudos posteriores:

- Realizar análises de Raman para colaborar com os dados a curto alcance;
- Realizar análises de carbono total para a amostra de  $\text{KNbO}_3$  com melhor resultado de descoloração;
- Realizar análises de IV e RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  das soluções do corante após o processo fotocatalítico para avaliar qualitativamente os subprodutos da reação;
- Realizar testes de cinética de adsorção para verificar qual modelo cinético se enquadra o catalisador e verificar sua isoterma;
- Quantificar os produtos da reação de fotodegradação do RNL utilizando métodos cromatográficos;
- Realizar testes fotocatalíticos com outros tipos de poluentes orgânicos e efluente real.

# CAPÍTULO 7

## 7 REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processo têxtil. *Química Nova*, v. 19, p. 320 - 330, 1996.
- BIROL, H.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Preparation and characterization of KNbO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, p. 1754 – 1759, 2005.
- BO, Q.; GUO-QIANG, T.; HONG-YAN, M.; AO, X.; LEI, C. Study on microwave-assisted hydrothermal synthesis and the properties of KNbO<sub>3</sub> powders. *Journal of Inorganic Materials*, v. 26, p. 892 – 896, 2011.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, v. 29, p. 983-989, 2006.
- CHAIYO, N.; RUANGPHANIT, A.; MUANGHLUA, R.; NIEMCHAROEN, S.; BOONCHOM, B.; VITTAYAKORN, N. Synthesis of potassium niobate (KNbO<sub>3</sub>) nano-powder by a modified solid-state reaction. *Journal of Materials Science*, v. 46 p. 1585–1590, 2011.
- CHANI, V.I.; SHIMAMURA, K.; FUKUDA, T. Flux growth of KNbO<sub>3</sub> crystals by pulling down method. *Crystal Research and Technology*, v. 34, p. 519–525, 1999.
- CHEN, H.; ZHANG, Y.; LU, Y. Nanoscale potassium niobate crystal structure and phase transition. *Nanoscale Research Letters*, v. 6, p. 530-535, 2011
- CHOI, J.; RYU, S. Y.; BALCERSKI, W.; LEE, T. K.; HOFFMANN, M. R. Photocatalytic production of hydrogen on Ni/NiO/KNbO<sub>3</sub>/CdS nanocomposites using visible light. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, p. 2371, 2008.

CHUN, C.; DUNN, B. Preparation of high-Tc superconducting oxides by the amorphous citrate process. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 70, p. 375-377, 1987.

CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I. BET Measurements: outgassing of minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 227, p. 7-15, 2000.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução n° 357 de 17 de março de 2005**, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=1990>>. Arquivo capturado em 17 de fevereiro de 2014.

DA SILVA, L. F.; AVANSI JR, W.; ANDRÉS, J.; RIBEIRO, C.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E. Long range and short-range structures of cube-like shape SrTiO<sub>3</sub> powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 12386, 2013.

DUAN, C. G.; MEI, W. N.; LIU, J.; HARDY, J. R. First-principles study on the optical properties of KNbO<sub>3</sub>. *Journal Physics: Condensed Matter*, v. 13, p. 8189–8195, 2001.

FILHO, A. D. *Perovskita de estanho de estrôncio dopada com níquel como catalisador para síntese de bio-óleo*. 2012, 69 p, Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, p. 37, 1972.

GARCIA, J. C.; OLIVEIRA, J. L.; SILVA, A.E.C.; OLIVEIRA, C.C.; NOZAKI, J.; DE SOUZA, N.E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Journal of Hazardous Materials*, v.147, p. 105–110, 2007.

- GOH, G. K. L.; LANGE, F. F. Hydrothermal synthesis of  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{NaNbO}_3$  powders. *Journal Materials Research*, v. 18, p. 338-345, 2003.
- GOLOVINA, I. S.; BRYKSA, V. P.; STRELCHUK, V. V.; GEIFMAN, I. N.; ANDRIIKO, A. A. Size effects in the temperatures of phase transitions in  $\text{KNbO}_3$  nanopowder. *Journal of Applied Physics*, v. 113, p. 144103, 2013.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23. p. 71 – 78, 2000.
- HAYASHI, H.; HAKUTA, Y.; KURATA, Y. Hydrothermal synthesis of potassium niobate photocatalysts under subcritical and supercritical water conditions. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, p. 2046 – 2051, 2004.
- HEWAT, A. W. Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder profile refinement of the structures. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 6, p. 2259-2573, 1973.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Review*, v. 95, p. 69-96, 1995.
- JIANG, L.; QIU, Y.; YI, Z. Potassium niobate nanostructures: controllable morphology, growth mechanism and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemical A*, v. 1, p. 2878, 2013.
- JOHNSON, M.; LEMMENS, P. Perovskites and thin films - crystallography and chemistry. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, p. 264001, 2008.
- JUNPLOY, P.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Photoabsorption and photocatalysis of  $\text{SrSnO}_3$  produced by a cyclic microwave radiation. *Superlattices and Microstructures*, v. 54, p. 1, 2013.

- KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 72, n. 7, p. 1427–1443, 1999.
- KIM, S.; LEE, J. H.; LEE, J.; KIM, S. W.; KIM, M. H.; PARK, S.; CHUNG, H.; KIM, Y. I.; KIM, W. Synthesis of monoclinic potassium niobate nanowires that are stable at room temperature. *Journal of American Chemical Society*, v. 135, p. 6- 9, 2013.
- KINOSHITA, T.; SENNA, M.; DOSHIDA, Y.; KISHI, H. Synthesis of size controlled phase pure KNbO<sub>3</sub> fine particles via a solid-state route from a core-shell structured precursor. *Ceramics International*, v. 38, p. 1897 - 1904, 2012.
- KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Materials Research Bulletin*, v. 27, p. 1393-1405, 1992.
- KUMADA, N.; KYODA, T.; YONESAKI, Y.; TAKEI, T.; KINOMURA, N. Preparation of KNbO<sub>3</sub> by hydrothermal reaction. *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 1856 – 1862, 2007.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, p. 78 - 82, 2002.
- LACERDA, C. A. M. *Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico como óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio*. 2010, 100 p, Dissertação (Mestrado)- Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.
- LAN, J.; ZHOU, X.; LIU, G.; YU, J.; ZHANG, J.; ZHI, L.; NIE, G. Enhancing photocatalytic activity of one-dimensional KNbO<sub>3</sub> nanowires by Au nanoparticles under ultraviolet and visible-light. *Nanoscale*, v. 3, p. 5161–5167, 2011.
- LAZAREVIC, Z. Z.; VIJATOVIC, M.; DOHCEVI-MITROVIC, Z.; ROMCEVIE, N. Z.; ROMCEVIC, M.J.; PAUNOVIC, N.; STOJANOVIC, B.D. The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and

mechanically assisted synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, p. 623-628, 2009.

LEAL, S. H. B. S. *Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico*. 2006, 176 p, Tese (Doutorado)- Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

LI, S.; AHUJA, R.; JOHANSSON, B. Pressure-induced phase transitions of KNbO<sub>3</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, p. 10873 – 10877, 2002.

LIU, J.-F.; LI, X.-L.; LI, Y.-D. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobatos. *Journal of Crystal Growth*, v. 247, p. 419 – 424, 2003.

LIU, J. W.; CHEN G.; LI, Z. H.; ZHANG, Z. G. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO<sub>3</sub> and ANbO<sub>3</sub> (A=Na and K). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2269 – 2272, 2007.

LOPES, O. F. *Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e estudo de suas propriedades fotocatalíticas*. 2013, 74 p, Dissertação (Mestrado)- Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

LU, C.-H.; LO, S.-Y.; LIN, H.-C. Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobato ceramic powder. *Materials Letters*, v. 34, p. 172 -176, 1998.

NASCIMENTO, M. R. *Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema Sr<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>SnO<sub>3</sub>*. 2007, 148 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

NAZERI-ESHGHI, A.; KUANGT, A. X.; MACKENZIE, J. D. Preparation and properties of KNbO<sub>3</sub> via the sol-gel method. *Journal of Materials Science*, v. 25, p. 3333-3337, 1990.

- MACZKA, M.; PTAK, M.; MAJCHROWSKI, A.; HANUZA, J. Raman and IR spectra of  $K_4Nb_6O_{17}$  and  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  single crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 42, p. 209 – 213, 2011.
- MAGREZ, A.; VASCO, E.; SEO, J. W.; DIEKER, C.; SETTER, N.; FORRO, L. Growth of single crystalline  $KNbO_3$  Nanostructures. *Journal of Physical Chemical B*, v. 110, p. 58 – 61, 2006.
- MEHTA, P.; MEHTA, R.; SURANA, M.; KABRA, B. V. Influence of operational parameters on degradation of commercial textile azo dye acid blue 113 (cyanine 5r) by advanced oxidation technology. *Journal Current Chemical Pharmaceutical Sciences*, v. 1, p. 28-36, 2011.
- MOURA, K. F. *TiO<sub>2</sub> obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante*. 2013, 85 p, Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
- MOURÃO, H. A. J. L.; DE MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, p. 2181-2190, 2009.
- NEELAVANNAN, M.G.; REVATHI, M.; AHMED BASHA, C. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 371 – 378, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69 – 72, 1998.
- OLIVEIRA, A.L.M. *Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de  $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$* . 2013, 186 p, Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

- PAULA, A. J.; PARRA, R.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. Synthesis of  $\text{KNbO}_3$  nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method. *Materials Letters*, v. 62, p. 2581 - 2584, 2008.
- PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. *U.S. Pat. N° 3 330 697*, 1967.
- PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskitas oxides. *Chemical Reviews*, v. 101, p. 1981-2017, 2001.
- POSTNIKOV, A. V.; SCHNEIDER, B.; NEUMANN, M.; HARTMANN, D.; HESSE, H.; MOEWES, A.; KURMAEV, E. Z.; MATTEUCCI, M. Combined study of  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{KTaO}_3$  by different techniques of photoelectron and X-ray emission spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 61, p. 265 – 269, 2000.
- PRIBOŠIČ, I.; MAKOVEC, D.; DROFENIK, M. Formation of nanoneedles and nanoplatelets of  $\text{KNbO}_3$  perovskite during templated crystallization of the precursor gel. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 2953 – 2958, 2005.
- RAMOS-MOORE, E.; BAIER-SAIP, J. A.; CABRERA, A. L. Desorption of carbon dioxide from small potassium niobate particles induced by the particles ferroelectric transition. *Surface Science*, v. 600, p. 3472–3476, 2006.
- 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.
- SHI, H. F.; ZOU, Z. G. Photophysical and photocatalytic properties of  $\text{ANbO}_3$  (A: Na, K) photocatalysts. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 73, p. 788 – 792, 2012.
- SHIGUIHARA, A. L. *Hexaniobato Lamelar: Estudos de Esfoliação e Intercalação*. 2004, 80 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, São Paulo, 2004.

SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova*, v. 27, p. 35 - 41, 2004.

SILVA, R. A. *Estudo de interações hiperfinas eletromagnéticas em óxidos perovskitas do tipo  $R\text{CrO}_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb e Dy}$ )*. 2009, 71 p. Dissertação (Mestrado) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

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.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. Properties and applications of perovskite-type oxides, *Madrid*, 1993.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Advances in Catalysis*, v. 36, p. 237-328, 1989.

WANG, G.; YU, Y.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M. -A. Synthesis of  $\text{KNbO}_3$  nanorods by hydrothermal method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 9, p. 1465 – 1469, 2009.

WANG, R.; ZHU, Y.; QIU, Y.; LEUNG, C.-F.; HE, J.; LIU, G.; LAU, T.-C. Synthesis of nitrogen-doped  $\text{KNbO}_3$  nanocubes with high photocatalytic activity for water splitting and degradation of organic pollutants under visible light. *Chemical Engineering Journal*, v. 226, p. 123 – 130, 2013.

WANG, Y.; YI, Z.; LI, Y.; YANG, Q.; WANG, D. Hydrothermal synthesis of potassium niobate powders. *Ceramics International*, v. 33, p. 1611-1615, 2007.

WEBER, I.T.; GAREL, M.; BOUQUET, V.; ROUSSEAU, A.; GUILLOUX-VIRYA, M.; LONGO, E.; PERRIN, A. Preparation of  $\text{KNbO}_3$  thin films onto alumina substrates by polymeric precursor method. *Thin Solid Films*, v. 493, p. 139 – 145, 2005.

WOHLRAB, S.; WEISS, M.; DU, H.; KASKEL, S. Synthesis of  $\text{MNbO}_3$  nanoparticles (M = Li, Na, K). *Chemistry of Materials*, v. 18, p. 4227 – 4230, 2006.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, p. 3144, 1972.

ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R. LONGO, E.; VARELA, J. A. Preparation of ferroelectric bilayered thin films using the modified polymeric precursor method. *Materials Research*, v. 4, p. 157-162, 2001.

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  $\text{KNbO}_3$  microcubes. *Nanoscale*, v. 5, p. 8375 – 8383, 2013.