

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Instituto de Física e Matemática

Programa de Pós-Graduação em Física



Defesa de mestrado

# **Estudo do zirconato de bário e do zirconato férico de bário em sistemas fotoativos**

**Paola Gay Hernandez**

**Pelotas, 2023**

**Paola Gay Hernandez**

**Estudo do zirconato de bário e do zirconato férrico de  
bário em sistemas fotoativos**

**Defesa de Mestrado** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Mario Lucio Moreira

Pelotas

2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

H557e Hernandez, Paola Gay

Estudo do zirconato de bário e do zirconato férrico de bário em sistemas fotoativos / Paola Gay Hernandez ; Mario Lucio Moreira, orientador. — Pelotas, 2023.

57 f.

Dissertação (Mestrado) — Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Zirconato de bário. 2. Fotoatividade. 3. Perovskitas. I. Moreira, Mario Lucio, orient. II. Título.

CDD : 546.395

Elaborada por Maria Beatriz Vaggetti Vieira CRB: 10/1032

Paola Gay Hernandez

## Estudo do zirconato de bário e do zirconato férrico de bário em sistemas fotoativos

Dissertação de mestrado aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 24 de julho de 2023

Banca examinadora:



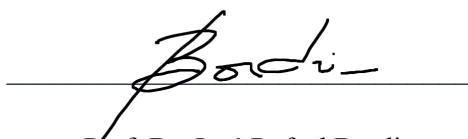
Prof. Dr. Mario Lucio Moreira (Orientador)  
Doutor em Ciências pela Universidade  
Federal de São Carlos (UFSCar)

Documento assinado digitalmente

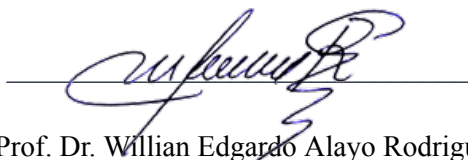


DIOGO PASCHOALINI VOLANTI  
Data: 24/09/2023 11:01:25-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti  
Doutor em Química pela Universidade  
Estadual Paulista (UNESP)



Prof. Dr. José Rafael Bordin  
Doutor em Física pela Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)



Prof. Dr. Willian Edgardo Alayo Rodriguez  
Doutor em Física pelo Centro  
Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)

Pelotas  
2023

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meu profundo agradecimento à minha família, por todo o amor, apoio e compreensão demonstrados ao longo dos anos. Sou grata por todo o sacrifício e suporte incondicional que vocês proporcionaram.

Ao meu marido Vinicius Hernandez, agradeço por ser meu companheiro de vida, por sempre me apoiar em meus sonhos e aspirações, e por compartilhar comigo cada etapa da minha vida há tantos anos. Seu amor, dedicação e comprometimento são um presente inestimável em minha vida.

Gostaria de expressar meu profundo agradecimento à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido durante o desenvolvimento deste trabalho.

Estendo os meus agradecimentos à Universidade Federal de Pelotas (UFPel) pelo ambiente acadêmico estimulante e pelos recursos disponibilizados ao longo deste trabalho. Agradeço imensamente à instituição pela oportunidade de aprendizado e desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço também ao professor Mario Lucio Moreira, aos demais professores do Grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) e aos professores que encontrei durante minha jornada acadêmica. Obrigada pelas suas orientações e apoio durante todo o meu processo de formação profissional e pessoal. Suas instruções e conselhos tiveram um impacto significativo no meu desenvolvimento acadêmico e me forneceram uma base sólida para a realização deste trabalho.

Não posso deixar de mencionar meus colegas da pós-graduação e de laboratório. Agradeço pela colaboração, troca de conhecimentos e experiências compartilhadas. O ambiente de trabalho em equipe foi essencial para superar desafios, discutir ideias e obter novas perspectivas ao longo dessa jornada.

Gostaria de expressar um agradecimento especial à Daiane Fernandes que esteve ao meu lado e me ajudou imensamente ao longo deste trabalho. Não tenho palavras suficientes para expressar minha gratidão por todo o apoio e contribuição valiosa que você me ofereceu. Com você aprendo muito sobre como a humildade e generosidade são peças fundamentais para evolução científica e pessoal.

A cada um dos mencionados, expresso minha gratidão sincera por todo o apoio e contribuição recebidos. Sou extremamente grata a todos que de alguma forma estiveram presentes em minha jornada acadêmica.

# RESUMO

HERNANDES, Paola Gay. **Estudo do zirconato de bário e do zirconato férrico de bário em sistemas fotoativos**. 57 f. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

A indústria têxtil frequentemente utiliza substâncias e processos com impactos ambientais negativos, como o uso de corantes tóxicos e persistentes. Nesse contexto, compostos fotocatalíticos que degradam corantes em efluentes surgem como alternativas promissoras. Este estudo investiga o potencial do zirconato de bário dopado com ferro como fotocatalisador para degradação de corantes orgânicos. Apesar das boas propriedades do zirconato de bário, algumas características como sua alta energia de *band-gap* limita sua aplicabilidade na fotocatalise. No entanto, a adição de ferro se apresenta como uma estratégia promissora para aprimorar suas propriedades e torná-lo eficaz no tratamento de efluentes industriais contaminados com corantes. Sintetizamos amostras de BZO e BZFO usando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Através da difração de raio-x e espectroscopia Raman, obtivemos informações sobre a estrutura cristalina, confirmada como fase cúbica do BZO. A microscopia eletrônica de varredura revelou formas esféricas em todas as amostras, que diminuíram com a adição de Fe. Os valores do *band-gap*, analisados por espectroscopia UV-Vis, reduziram consideravelmente. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x indicou que o Fe causou alterações estruturais, aumento da presença de radicais hidroxila na superfície e defeitos do tipo vacâncias de oxigênio. No entanto, na análise de luminescência e nos testes de fotocatalise com Rodamina B, a presença do ferro teve um efeito adverso ao esperado. A interação com os sítios de oxigênio e os defeitos estruturais causados pelo Fe resultaram em redução das propriedades fotoluminescentes e na eficiência da degradação do corante em comparação com a amostra pura. Contudo, apesar desse efeito desfavorável, a síntese eficiente das amostras dopadas estabelece uma base sólida para futuras investigações e aprimoramento das propriedades do material.

**Palavras-chaves:** zirconato de bário, dopagem com ferro, síntese assistida por micro-ondas, fotocatalise

# ABSTRACT

HERNANDES, Paola Gay. **Study of barium zirconate and barium ferric zirconate in photoactive systems**. 2023. 57 p. Master's Thesis - Graduate Program in Physics, Institute of Physics and Mathematics, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

The textile industry often employs substances and processes with negative environmental impacts, such as the use of toxic and persistent dyes. In this context, photocatalytic compounds that degrade dyes in effluents emerge as promising alternatives. This study investigates the potential of iron-doped barium zirconate as a photocatalyst for the degradation of organic dyes. Despite the favorable properties of barium zirconate, certain characteristics, such as its high band-gap energy, limit its applicability in photocatalysis. However, the addition of iron presents itself as a promising strategy to enhance its properties and make it effective in treating industrial effluents contaminated with dyes. We synthesized BZO and BZFO (iron-doped) samples using the microwave-assisted hydrothermal method. Through X-ray diffraction and Raman spectroscopy, we obtained information about the crystalline structure, confirmed as the cubic phase of BZO. Scanning electron microscopy revealed spherical shapes in all samples, which decreased with the addition of iron. The band-gap values, analyzed by UV-Vis spectroscopy, decreased considerably. X-ray photoelectron spectroscopy indicated that iron caused structural alterations, an increase in the presence of hydroxyl radicals on the surface, and oxygen vacancy-type defects. However, in the luminescence analysis and Rhodamine B photocatalysis tests, the presence of iron had an adverse effect contrary to expectations. The interaction with oxygen sites and the structural defects caused by iron resulted in a reduction of photoluminescent properties and the efficiency of dye degradation compared to the pure sample. Nevertheless, despite this unfavorable effect, the efficient synthesis of doped samples establishes a solid foundation for future research and improvement of the material's properties.

**Keywords:** barium zirconate, iron doping, microwave-assisted synthesis, photocatalysis

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Célula unitária de uma perovskita. . . . .                                                                                                                            | 16 |
| Figura 2 – Representação da estrutura e dos clusters do BZO. . . . .                                                                                                             | 17 |
| Figura 3 – Representação da estrutura cristalina do BZFO. . . . .                                                                                                                | 19 |
| Figura 4 – Processo de fotocatalise heterogênea. Fonte: (MACHADO et al., 2012)                                                                                                   | 22 |
| Figura 5 – Diagrama esquemático do sistema experimental utilizado no HAM. . .                                                                                                    | 24 |
| Figura 6 – Fluxograma da síntese do sistemas zirconato de bário puro e dopado/-<br>solução sólida com ferro. Fonte: Própria autora. . . . .                                      | 28 |
| Figura 7 – Representação gráfica da lei de Bragg. . . . .                                                                                                                        | 29 |
| Figura 8 – Difratoograma das amostras do sistema $BaZr_{1-2x}Fe_{2x}O_{3-\delta}$ . Fonte: Própria autora. . . . .                                                               | 34 |
| Figura 9 – Espectroscopia Ramam das amostras de BZO, BZF04, BZFO8 e BZFO16.<br>Fonte: Própria autora. . . . .                                                                    | 36 |
| Figura 10 – Microscopia das amostras de (a)BZO (b) BZO com maior magnificação<br>(c)BZF08 (d)BZFO4 (e)BZFO16 (f)BZFO16 com maior magnificação.<br>Fonte: Própria autora. . . . . | 38 |
| Figura 11 – Espectro de absorção das amostras com seus <i>band gaps</i> correspondentes.<br>Fonte: Própria autora. . . . .                                                       | 39 |
| Figura 12 – Resultados do XPS das amostras. Fonte: Própria autora. . . . .                                                                                                       | 40 |
| Figura 13 – Resultado de XPS na borda do Bário. Fonte: Própria autora. . . . .                                                                                                   | 41 |
| Figura 14 – Resultado de XPS na borda do Zircônio. Fonte: Própria autora. . . . .                                                                                                | 41 |
| Figura 15 – Resultado de XPS na borda do Ferro. Fonte: Própria autora. . . . .                                                                                                   | 42 |
| Figura 16 – Resultado de XPS na borda do Oxigênio. Fonte: Própria autora. . . . .                                                                                                | 43 |
| Figura 17 – Espectro de fotoluminescência das amostras. Fonte: Própria autora. . .                                                                                               | 44 |
| Figura 18 – Resposta fotocatalítica das amostras. Fonte: Própria autora. . . . .                                                                                                 | 46 |



# LISTA DE SÍMBOLOS

|          |                                                               |
|----------|---------------------------------------------------------------|
| UFPEL    | Universidade Federal de Pelotas                               |
| CNPq     | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico |
| CAPES    | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior   |
| CTO      | Titanato de Cálcio                                            |
| BZO      | Zirconato de Bário                                            |
| BZFO     | Zirconato Férrico de Bário                                    |
| KOH      | Hidróxido de Potássio                                         |
| HAM      | Hidrotérmico assistido por micro-ondas                        |
| RAM      | <i>Random-access memory</i>                                   |
| RhB      | <i>Rhodamine B</i>                                            |
| DRX      | Difração de Raio-X                                            |
| MEV      | Microscopia eletrônica de varredura                           |
| ESPX     | Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X                    |
| ES       | Elétrons secundário                                           |
| ER       | Elétrons retroespalhados                                      |
| ERD-UV   | Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta visível  |
| CCAF     | Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica                  |
| CEME-SUL | Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul                  |
| CEOMat   | Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais                  |
| BV       | Banda de valência                                             |
| BC       | Banda de condução                                             |

# SUMÁRIO

|            |                                                                                    |           |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>OBJETIVOS</b>                                                                   | <b>12</b> |
| <b>1.1</b> | <b>Objetivo Geral</b>                                                              | <b>12</b> |
| <b>1.2</b> | <b>Objetivo Específico</b>                                                         | <b>12</b> |
| <b>2</b>   | <b>MOTIVAÇÃO</b>                                                                   | <b>13</b> |
| <b>3</b>   | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                                  | <b>14</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Problemática ambiental</b>                                                      | <b>14</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Materiais de estrutura perovskita</b>                                           | <b>15</b> |
| <b>3.3</b> | <b>O zirconato de bário</b>                                                        | <b>17</b> |
| <b>3.4</b> | <b>O zirconato férrico de bário</b>                                                | <b>18</b> |
| <b>3.5</b> | <b>Fotocatálise</b>                                                                | <b>19</b> |
| <b>3.6</b> | <b>Método Hidrotérmico Assistido por micro-ondas</b>                               | <b>23</b> |
| <b>4</b>   | <b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>                                                 | <b>26</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Obtenção dos pós cerâmicos de BZO e BZFO</b>                                    | <b>26</b> |
| 4.1.1      | Síntese do composto BZO                                                            | 26        |
| 4.1.2      | Síntese dos compostos $\text{BaZr}_{1-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{3-\delta}$ (BZFO) | 27        |
| <b>4.2</b> | <b>Caracterizações dos pós cerâmicos</b>                                           | <b>28</b> |
| 4.2.1      | Difração de Raio-X                                                                 | 28        |
| 4.2.2      | Microscopia Eletrônica de Varredura                                                | 29        |
| 4.2.3      | Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível                       | 30        |
| 4.2.4      | Espectroscopia Raman                                                               | 31        |
| 4.2.5      | Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível                       | 31        |
| 4.2.6      | Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X                               | 32        |
| 4.2.7      | Espectroscopia de Fotoluminescência                                                | 33        |
| 4.2.8      | Análise de fotocatalise                                                            | 33        |
| <b>5</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                                      | <b>34</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Resultados das propriedades estruturais dos pós cerâmicos</b>                   | <b>34</b> |
| 5.1.1      | Difração de Raio-X                                                                 | 34        |
| 5.1.2      | Espectroscopia Raman                                                               | 35        |
| 5.1.3      | Morfologia                                                                         | 37        |
| 5.1.4      | Absorção UV-Vis                                                                    | 38        |
| 5.1.5      | Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS)                                   | 39        |
| 5.1.6      | Fotoluminescência                                                                  | 44        |

|       |                                                   |           |
|-------|---------------------------------------------------|-----------|
| 5.1.7 | Medidas fotocatalíticas . . . . .                 | 45        |
| 6     | <b>CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS . . . . .</b> | <b>47</b> |
|       | <b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>                      | <b>48</b> |

# 1 OBJETIVOS

## 1.1 Objetivo Geral

Este estudo tem dois objetivos centrais. Primeiramente, busca-se analisar as propriedades do zirconato de bário dopado ou em solução sólida com Ferro (III) obtido por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, com o intuito de aprofundar nosso conhecimento sobre suas características e potencialidades. Em segundo lugar, enfoca-se a aplicação prática desse composto como um fotocatalisador na degradação do corante Rodamina B. Este aspecto visa avaliar a eficácia do material em desencadear reações fotocatalíticas e, conseqüentemente, contribuir para a remoção eficiente desse corante de efluentes e águas contaminadas.

## 1.2 Objetivo Específico

- Sintetizar Zirconato de Bário Puro e Compostos com Diferentes Concentrações de Ferro (III) Utilizando o Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas:

Realizar a síntese controlada de zirconato de bário puro.

Preparar amostras com diferentes concentrações de Ferro (III) incorporadas a matriz pura do zirconato de bário usando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

- Investigar as propriedades físico-químicas dos compostos sintetizados:

Realizar análises detalhadas das propriedades físicas e químicas dos compostos, como sobre a sua estrutura cristalina, forma e composição química.

- Avaliar a capacidade fotocatalítica dos compostos sintetizados na degradação da Rodamina B:

Realizar ensaios de fotodegradação utilizando o composto como fotocatalisador para decompor o corante Rodamina B.

- Estabelecer correlações entre as propriedades dos compostos e sua atividade fotocatalítica:

Identificar e estabelecer relações entre as características dos materiais e seu desempenho na degradação da Rodamina B.

## 2 MOTIVAÇÃO

Desde a revolução industrial o desenvolvimento tecnológico tem mudado drasticamente a vida da população global; entretanto, nas últimas décadas muitas das suas consequências ambientais entraram em pauta, visto que fenômenos como a mudança climática tem aumentado o senso de urgência para a existência de uma sociedade que contemple o desenvolvimento tecnológico aliado à preservação ambiental. Uma das problemáticas das atividades industriais é a destinação de resíduos tóxicos e/ou poluentes que são provenientes de subprodutos originados nesses processos (NOSSOL et al., 2016). Desse modo, diversas tecnologias vem sendo desenvolvidas com o objetivo de encontrar soluções viáveis economicamente e que visem reduzir os danos ambientais presentes no processo de descarte dos resíduos industriais. Uma das soluções mais promissoras das últimas décadas é o uso de catalisadores para degradar os materiais tóxicos e/ou poluentes - sendo que uma das metodologias empregues nesses processos baseia-se no conceito de fotocatalise (RODRIGUES, 2020). Diversos compostos vem sendo estudados para serem usados nessa aplicação, como, por exemplo, materiais de estrutura perovskita (WANG; TADÉ; SHAO, 2015). Um composto que pertence a essa categoria é o zirconato de bário (BZO), que também vem apresentando propriedades fotocatalíticas promissoras - principalmente no que tange sistemas que visam a produção de hidrogênio (ABBAS et al., 2019). Além disso, é consenso na comunidade científica que propriedades podem ser alteradas quando íons dopantes são adicionados às estruturas periódicas - como no caso das perovskitas; fundamentado nessa ideia, é importante investigar como a inserção gradual de determinados elementos atua nas propriedades de um composto. Assim, o composto zirconato férrico de bário (BZFO) também tem sido investigado - ainda de forma escassa - e de maneira semelhante ao BZO, esse material detém potencial para a atividade fotocatalítica (MENG, 2018). Porém, é importante frisar que esses estudos não contemplam a atuação desses compostos no processo de degradação de materiais poluentes e/ou tóxicos. Seguindo essa perspectiva e com base nas excelentes propriedades que ambos os compostos citados acima apresentam, somado a escassez de estudos que busquem investigar a atuação desses para a resolução desse problema socioambiental, o presente trabalho visa analisar a atuação do BZO e do BZFO como agentes catalisadores de corantes poluidores.

## 3 INTRODUÇÃO

### 3.1 Problemática ambiental

O aumento desenfreado na produção de resíduos e subprodutos de origem humana e industrial nas últimas décadas é uma consequência direta do crescimento populacional global e da expansão acelerada das atividades industriais em diversos setores econômicos. Este fenômeno tem raízes profundas na interconexão entre o crescimento demográfico e a demanda por bens e serviços, impulsionando a proliferação de indústrias e a exploração de recursos naturais em uma escala sem precedentes. Esse aumento exponencial na geração de resíduos representa um desafio ambiental significativo, com impactos que reverberam por toda a biosfera. Afeta diretamente a qualidade dos ecossistemas, perturba os delicados equilíbrios dos ecossistemas aquáticos e terrestres, e exerce pressões cada vez maiores sobre os preciosos recursos hídricos do nosso planeta, que já enfrentam ameaças crescentes de escassez e contaminação (HOSSAIN; SARKER; KHAN, 2018). A necessidade urgente de abordar essa questão se torna evidente, à medida que procuramos encontrar soluções para promover práticas mais sustentáveis e mitigar os impactos adversos de uma produção desenfreada de resíduos.

A gestão inadequada das águas residuárias industriais emerge como uma das facetas mais preocupantes desse problema multifacetado. Esses efluentes industriais, que frequentemente escapam de processos de tratamento insuficientes ou inadequados, são notáveis pela diversidade impressionante em sua composição química. Eles abrangem uma ampla variedade de substâncias, incluindo não apenas os componentes inorgânicos que podem variar desde metais pesados até sais solúveis, mas também uma miríade de compostos orgânicos complexos, muitas vezes provenientes de processos de produção específicos. Além disso, entre essas substâncias, destacam-se os poluentes persistentes, que são caracterizados como poluentes recalcitrantes devido à sua notável resistência à degradação biológica e química convencional (FERREIRA-LEITAO et al., 2010). Essa complexidade e diversidade impressionantes das águas residuárias industriais aumentam exponencialmente os desafios associados à sua gestão e tratamento eficazes. Não se trata simplesmente de lidar com um único tipo de poluente, mas sim de enfrentar uma mistura complexa e heterogênea de substâncias que exigem abordagens de tratamento altamente especializadas e adaptadas (MONDAL; BAKSI; BOSE, 2017).

Compreender a gravidade do aumento na geração de resíduos e efluentes industriais, particularmente aqueles que contêm corantes, é fundamental para reconhecer a ameaça substancial que essa problemática representa para o meio ambiente e a saúde

pública. Portanto, é de extrema importância promover ativamente o desenvolvimento e a implementação de tecnologias de tratamento eficazes, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), a fim de reduzir o impacto ambiental e garantir a conformidade com as regulamentações ambientais. Essas substâncias químicas, frequentemente presentes em corantes, apresentam desafios significativos para os métodos de tratamento convencionais, incluindo processos físico-químicos e biológicos, que possuem limitações em sua eficácia. Dessa forma, a busca por soluções eficazes para o tratamento das águas residuárias industriais é fundamental para atenuar o impacto ambiental crescente e promover práticas industriais mais sustentáveis. Assim, a necessidade premente de adotar abordagens mais avançadas se faz evidente, destacando a importância contínua da pesquisa e inovação na busca dessas soluções que enfrentem os desafios ambientais e contribuam para a construção de um futuro mais sustentável.

## 3.2 Materiais de estrutura perovskita

Perovskitas dão nome a uma classe estrutural de materiais cristalinos, ou seja, que possuem ordenação periódica de longo alcance; esses são amplamente estudados por suas propriedades, principalmente as dielétricas e isolantes (AIP PUBLISHING LLC, 2018; CHOUHAN et al., 2020). A nomenclatura foi cunhada no século XIX pelo geólogo e mineragolista Gustav Rose, em homenagem ao mineralogista Count Lev Aleksevich von Perovski, para denominar amostras minerais de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$  ou CTO) (ROTH, 1957). Na década de 1920, o nome perovskita foi expandido pelo químico Victor Moritz Goldschmidt para retratar todos os materiais que detivessem estruturas compatíveis com alguns parâmetros estruturais observados no CTO (NAVROTSKY; WEIDNER, 1989). Essa estrutura genérica que despertou o interesse de Goldschmidt, representada na Figura 1, se refere à estequiometria  $\text{ABX}_3$ , onde A e B são cátions metálicos e X um ânion. Especificamente, A, é designado como o elemento modificador de rede, e refere-se a átomos de raio iônico maior, como metais alcalinos, alcalinos terrosos e de terras raras, com estado de oxidação 2+ ou 3+. Já B, denominado de elemento formador de rede, é constituído por átomos com raio iônico menor que A, geralmente metais de transição, com caráter covalente maior - estado de oxidação 3+ ou 4+ (GAZDA et al., 2012). Por fim, X é predominantemente representado por ânions de oxigênio, contudo, também é possível utilizar íons haletos, como: I, F, Cl ou Br.

Idealmente, perovskitas apresentam estrutura cúbica, com os átomos se organizando em dois clusters distintos, para manter a condição de eletroneutralidade do sistema. Primeiramente iremos tratar do cluster octaédrico  $[\text{BO}_6]$  - representado na Figura 1 pelo octaédro preenchido no centro da estrutura - nesse temos o átomo B, no centro da célula unitária, coordenado por seis átomos de oxigênio, localizados nas faces da estrutura cúbica. O segundo cluster,  $[\text{AO}_{12}]$ , é formado por A, nos vértices do cubo,

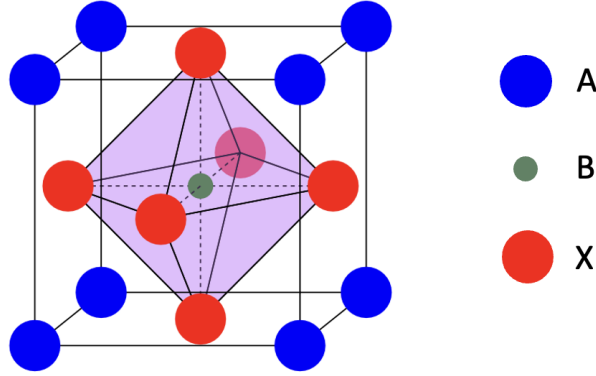


Figura 1 – Célula unitária de uma perovskita, onde A (azul) designa o elemento modificador de rede, B (verde) o elemento formador de rede e X (vermelho) o ânion, tipicamente oxigênio.

Fonte: adaptado de (RACKHAM, 2019).

coordenado por doze átomos de oxigênio. A obtenção de uma estrutura perovskita ideal ocorre principalmente em temperaturas elevadas (GALASSO, 1969), no entanto, fora do contexto teórico, mesmo utilizando-se de métodos de síntese que se mostram eficazes na obtenção desses materiais, é comum que ocorram distorções da estrutura cúbica para outras simetrias - como monoclinica, tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica. Nesses casos o tamanho dos raios iônicos dos íons localizados nos sítios A e B variam em relação ao raio iônico de X, sendo essa variação quantificada pelo fator de tolerância de Goldschmidt (GOLDSCHMIDT, 1926),

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad (3.1)$$

onde  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_X$  são os raios iônicos dos íons localizados nos sítios A, B e X, respectivamente. Estruturas com  $t$  próximo da unidade apresentam simetria cúbica estável, enquanto que para valores divergentes da unidade, uma maior distorção é observada. Essas distorções alteram as propriedades elétricas e ópticas das estruturas perovskitas, potencializando a possibilidade de aplicações para as mesmas (OLIVEIRA, 2012; CHOCHAN et al., 2020). Nas últimas décadas diferentes potenciais aplicações foram investigadas, utilizando materiais perovskitas como sensores de pressão (LI et al., 2020), sensores de gás (YIN et al., 2020), memórias não voláteis (HAN et al., 2019) e de acesso dinâmico randômico (PARKER; TASCH, 1990), células solares (LILGE et al., 2020) e no desenvolvimento de diodos emissores de luz (MILANEZ, 2008). Ainda, dentro dessa classe de materiais existem subdivisões, como a dos óxidos, que tem dentre os seus principais representantes os titanatos e os zirconatos. O presente estudo visa, inclusive, compreender as propriedades fotocatalíticas do óxido de zircônia e bário na fase em que ferro é adicionado ao sistema.



### 3.3 O zirconato de bário

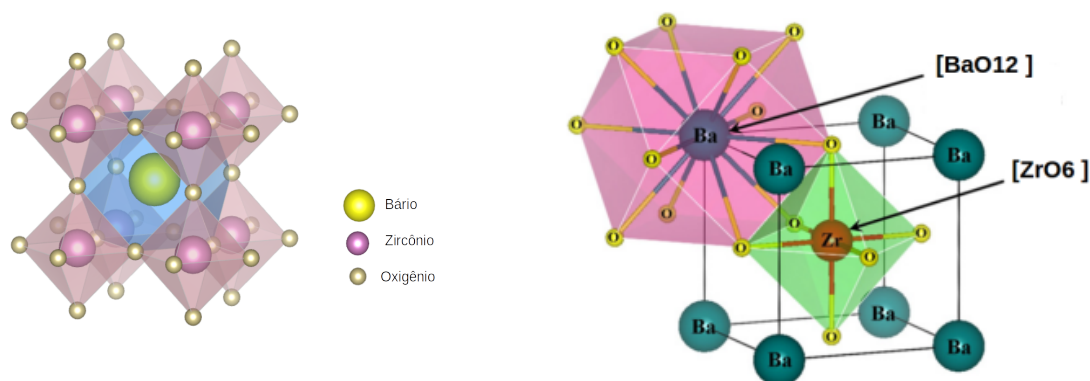


Figura 2 – À esquerda, representação gráfica da estrutura do BZO. À direita, representação gráfica com enfoque nos clusters do BZO.

Fonte: própria autora e (PARIDA et al., 2012)

O zirconato de bário, ou BZO, é um exemplo de material perovskita de estrutura cúbica, pertencente ao grupo de simetria Pm-3m (n.221) (BABU et al., ), com constante de rede  $a = b = c = 4,192 \text{ \AA}$  (CHARRIER-COUGOULIC; PAGNIER; LUCAZEAU, 1999) e fator de tolerância de Goldschmidt  $t = 1,004$  (LANDÍNEZ-TÉLLEZ; ROA-ROJAS; PEÑA-RODRÍGUEZ, 2013). Seguindo a distribuição típica de perovskitas, os átomos do BZO se organizam em dois clusters. Um desses,  $[\text{ZrO}_6]$ , é constituído por um átomo de zircônio ligado a seis átomos de oxigênio, enquanto o segundo cluster,  $[\text{BaO}_{12}]$ , é formado pelo átomo de bário ligado a doze átomos de oxigênio. Os dois cluster juntos caracterizam a célula unitária do BZO com uma geometria cubo-dodecaedra (TAO; IRVINE, 2007), representada na Figura 2. Nessa, observa-se também no lado esquerdo, outra representação de uma estrutura perovskita - parecida com a Figura 1 - entretanto, nessa a origem do sistema está localizado no átomo de zircônia; se trata de uma reprodução figurativa da estrutura cúbica que é comumente obtida nas sintetizações dos compostos de BZO.

O zirconato de bário, no que tange suas propriedades eletrônicas, apresenta um *band gap* indireto, próximo de 5 eV (ZEBA et al., 2020; ROBERTSON, 2000; CAVALCANTE et al., 2008) o que define o composto como um material tipicamente isolante. Trabalhos que investigaram as suas propriedades luminescentes e radioluminescentes, evidenciam que essas estão diretamente relacionadas ao grau de desordem estrutural, o que faz com que a luminescência do BZO dependa do método escolhido para sintetizá-lo. Os estudos também mostraram que o comportamento luminescente e a capacidade de detectar radiações ionizantes do BZO o tornam promissor para a indústria de sintiladores (FASSBENDER et al., 2015).

Ademais, as propriedades térmicas do BZO tem sido amplamente investigadas, visto que a presença dos átomos de zircônio colaboram para uma elevada estabilidade térmica.

O material possui um ponto de fusão alto (aproximadamente de 2920°C) e um coeficiente de expansão térmica baixo (713 ppm K<sup>-1</sup>) (TAGLIERI et al., 1999; YAMANAKA et al., 2003), o que o torna um candidato promissor para indústria de eletrocerâmica (LIANG; BONN; HARDY, 1998). Ainda, o BZO se distingue como o único material cerâmico que não apresenta transição de fase entre -269°C e 1327°C (TAGLIERI et al., 1999). Suas propriedades elétricas também se destacam, com aplicações na indústria de micro-ondas e comunicação sem fio (VIVIANI et al., 2001; REANEY; IDDLES, 2006).

### 3.4 O zirconato férrico de bário

Visto que as distorções na estrutura de materiais perovskitas alteram suas propriedades, dopagens e/ou soluções sólidas resultam em novos compostos com características fundamentalmente distintas, ampliando a gama de possíveis aplicações, e o caso do zirconato de bário não poderia ser diferente. Diversos trabalhos já investigaram o impacto de adicionar elementos na estrutura do BZO, focando em aspectos como as diferenças no processo de crescimento do cristal (FASSBENDER, 2015), nas propriedades fosforescentes (MA et al., 2013) e fotoluminescentes (BORJA-URBY et al., 2011).

Outras abordagens focam no impacto de dopagem e/ou solução sólida na condutividade protônica do BZO (RAJENDRAN et al., 2020), destacando-se casos em que metais alcalinos foram introduzidos no sítio A da rede (XU; TAO; IRVINE, 2010; KANG; SHOLL, 2017), ou ainda, que o processo de dopagem ou solução sólida foi realizado utilizando terras raras (SUN; LIU; LIU, 2013; BI et al., 2009). Elementos químicos, como os citados nesse último caso, tem se sobressaído na literatura (CHOU et al., 2007; BUTT et al., 2017). Diversos trabalhos utilizando ítrio, escândio e outros elementos da série periódica dos lantanídeos indicam ótimas perspectivas de aplicações tecnológicas (KUNTI et al., 2019; UTHAYAKUMAR et al., 2021) .

Mesmo levando em consideração os ótimos resultados obtidos nos estudos citados, características como o custo elevado das terras raras e a sua fragilidade no manuseio experimental quanto as concentrações de dopagem utilizadas, tornam sua aplicação menos atrativa. Dessa forma, é natural que a busca por diferentes íons a serem incrementados na matriz do BZO continue, explorando elementos ainda pouco investigados. Um desses compostos, ainda pouco estudado, é o Zirconato Férrico de Bário (BZFO), representado na Figura 3, resultante do incremento de Fe<sup>3+</sup> no sítio B do BZO. Inclusive, recentemente, investigações indicaram que a dopagem com metais no sítio B de perovskitas colaboram com a atividade catalítica no processo de óxido-redução (NEAGU et al., 2015; LAI; MANTHIRAM, 2018), o que acrescenta na importância de pesquisas pioneiras que busquem analisar as aplicações que podem ser obtidas a partir das propriedades alcançadas com essas mudanças estruturais.

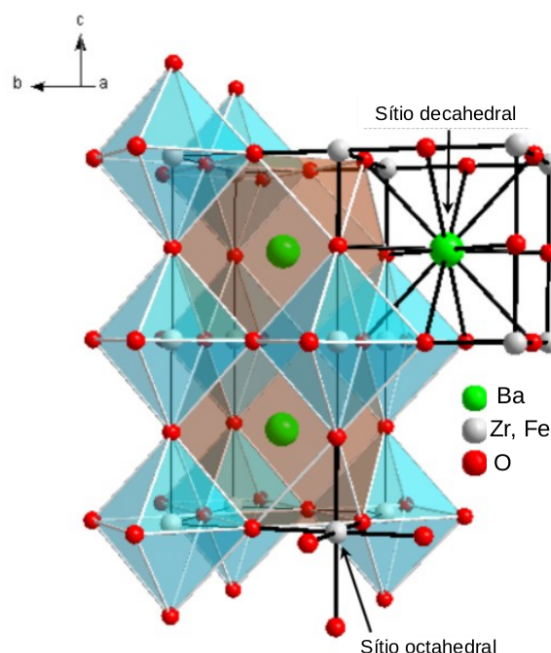


Figura 3 – Representação da estrutura cristalina do BZFO.  
 Fonte: Adaptada de (FASSBENDER, 2015).

Em trabalhos recentes focados no estudo do zirconato férrico de bário, resultados mostram que o material apresenta maior condutividade para concentrações elevadas de ferro e altas temperaturas (KHIRADE et al., 2016) e possui um *band gap* reduzido, em relação ao material puro - mesmo para menores concentrações de ferro (MENG, 2018).

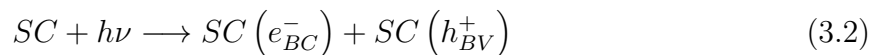
Dada a escassez de trabalhos focados nesse material e havendo muito ainda a ser estudado, investigações focam ainda em compreender as características básicas desse material, como as correlações entre a sua estrutura e as suas propriedades - e pouco se encontra sobre possíveis aplicações. Entretanto, alguns trabalhos já realizados apontam que o BZFO detém potencial para aplicação em sistemas catalíticos (WATANABE; SAITO; FUKUHARA, 2015), de fotocatalise (MENG, 2018) e de células a combustível (DONG et al., 2012).

### 3.5 Fotocatálise

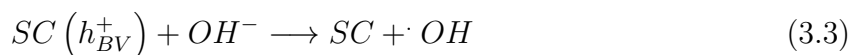
No começo do século XX o nome de um fenômeno que viria a ser extremamente importante começou a surgir em estudos científicos, sendo esse termo: fotocatalise (CORONADO, 2013). Acredita-se que a primeira menção desse (com sua atribuição em inglês) para se referir ao fenômeno até hoje conhecido, tenha sido feita em 1910 na Rússia em um livro de Plotnikow, sendo novamente mencionado e tendo a ideia consolidada alguns anos após por Landau, na França (SERPONE et al., 2012).

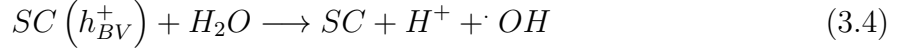
Esse fenômeno, que tem proporcionado diversos avanços tecnológicos, está presente em estudos multidisciplinares, abrangendo áreas como a Física, a Química, as Ciências Ambientais e outras engenharias (LACOMBE; KELLER, 2012). A fotocatalise tem seus princípios teóricos fundamentados na interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. O processo de fotocatalise ocorre quando a energia luminosa (quantidade de energia transportada pelos fótons) incide sobre um material com potencial fotocatalizador, culminando assim em diversos processos oxidativos e redutivos (LAN; LU; REN, 2013). Considera-se que os maiores avanços nos progressos nas pesquisas sobre esse fenômeno tenham ocorrido após os estudos iniciais de Fujishima e Honda, que investigaram a fotocatalise heterogênea a partir de um semicondutor sólido, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

Há uma diferença significativa entre a fotocatalise homogênea e a heterogênea, e essa está relacionada à fase física do fotocatalisador. Esta distinção fundamental diz respeito ao estado de agregação do fotocatalisador em relação à fase da solução ou meio em que ocorre a reação fotocatalítica. Na fotocatalise homogênea, o fotocatalisador está completamente dissolvido na fase líquida ou gasosa, tornando-se parte da solução reagente, enquanto na fotocatalise heterogênea, o fotocatalisador existe como uma fase sólida separada, geralmente na forma de partículas ou superfícies expostas. Essa diferença crucial na distribuição física do fotocatalisador influencia diretamente a eficiência e a cinética das reações fotocatalíticas, bem como a forma como elas são aplicadas em diversas aplicações. O processo fotocatalítico heterogêneo ocorre quando um semicondutor (SC) com propriedades fotocatalíticas (nesse caso, nomeado de catalisador) é irradiado por uma onda eletromagnética de determinado comprimento de onda maior ou igual a energia do seu *band gap*. Assim, quando a luz incide sobre o catalisador fotoexcitando-o, elétrons são deslocados para a banda de condução (BC), promovendo concomitantemente a existência de lacunas na banda de valência (BV); esse processo, conhecido como par elétron-lacuna, é representado pela equação 3.2:

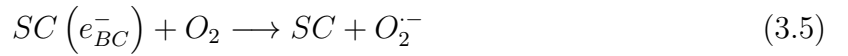


A ocorrência da fotoexcitação proporciona uma configuração de potenciais energéticos bastante reativos, sendo potencial positivo o principal agente dessas reações, que fora resultante da formação das lacunas. Nesse, é bastante comum a formação de reações entre radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ), que são originados pela interação entre as lacunas do semicondutor com íons hidroxila adsorvidos na superfície do material (equação 3.3) e/ou moléculas de água (equação 3.4) presentes no sistema (PINTO, 2017).





Os elétrons presentes na banda de condução resultantes da fotoexcitação também podem formar reações, como no caso quando as moléculas de  $O_2$  são adsorvidas na superfície do material, facilitando a formação de superóxido (equação 3.5); esse pode atuar como precursor de outros radicais de maior poder oxidante, como no caso da hidroperoxila (equação 3.6), podendo assim desencadear reações que levam a formação e decomposição de peróxido de hidrogênio (PINTO, 2017).



Contudo, é importante frisar que processos de recombinação são comuns e inibem a presença do processo de fotocatalise. Por isso, um dos pontos cruciais em pesquisas sobre materiais de estado sólido voltados para fotocatalise é a necessidade de encontrar semicondutores com propriedades que não facilitem, ou que ao menos retardem, o processo de recombinação, visto que desse modo, o processo fotocatalítico se mantém ativo (KANNHERE; CHEN, 2014). O mecanismo mencionado até aqui está representado na Figura 4.

Com a possibilidade de transformação da energia solar em química, novas ideias foram sendo originadas, e o processo fotocatalítico, assim como todos os fenômenos imersos no fenômeno de oxidação de água e íons orgânicos, viraram objeto de estudo que vem mostrando grande evolução (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Dessa forma, evidentemente, as propriedades fotocatalíticas de muitos materiais tem sido amplamente estudadas. Como mencionado, o dióxido de titânio foi um dos materiais precursores no estudo da fotocatalise heterogêna, levando a investigação de diversos outros óxidos, como ZnO(YAQOUB et al., 2020),  $Fe_2O_3$ (HITAM; JALIL, 2020),  $ZrO_2$ (ALDEEN et al., 2022) - que mostraram propriedades interessantes para essa aplicação. Nos últimos anos os óxidos perovskitas também vem sendo estudados no âmbito da fotocatalise (NGUYEN et al., 2020), ganhando destaque as perovskitas que contêm nióbio na sua estrutura (ZHOU et al., 2020; AVCIOĞLU et al., 2022). Contudo, outras perovskitas também tem se destacado por apresentarem comportamento fotocatalítico promissor, como é o caso do zirconato de bário (KAYATHIRI et al., 2022; CHEN et al., 2019). Estudos tem indicado propriedades fotocatalíticas nesse material, como é o caso de amostras sintetizadas pelo método sol-gel, que evidenciaram a existência de atividade fotocatalítica no BZO - em decorrência de alterações das propriedades de superfície do composto (PRASTOMO et al., 2011); essa investigação se baseou também em estudos prévios em que moléculas de  $H_2$  foram obtidas a partir da interação entre água e

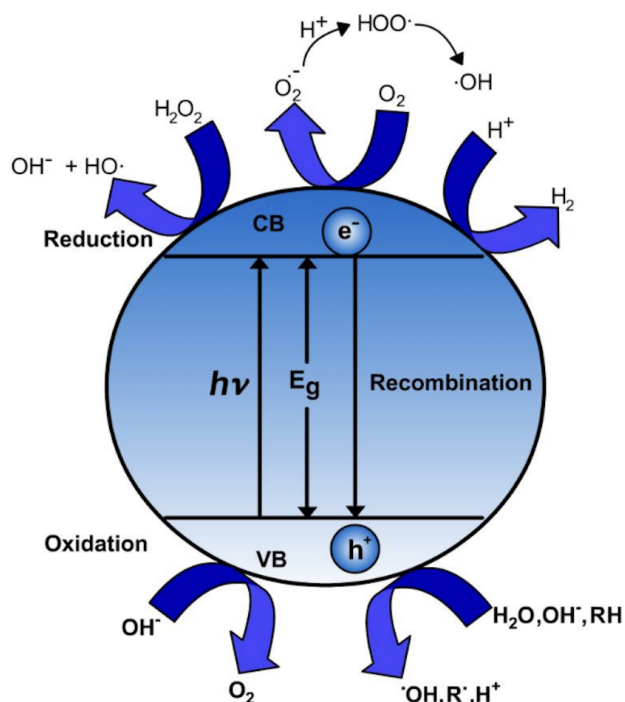


Figura 4 – Processo de fotocatalise heterogenea.  
Fonte: (MACHADO et al., 2012)

o zirconato de bário - que nesse sistema foi irradiado na faixa do ultravioleta (YUAN et al., 2008). A performance fotocatalítica de amostras de BZO dopadas com diferentes elementos também tem sido investigadas, sendo esses estudos dedicados principalmente a obtenção de hidrogênio com a finalidade de aplicação em células de combustíveis (ABBAS et al., 2019). Inclusive, mesmo o BZFO não sendo um material amplamente investigado, existem estudos que o trazem como objeto central de pesquisa e analisam as propriedades catalíticas, como mencionado anteriormente (MENG, 2018). Esses já indicam que a presença do ferro traz melhorias em relação às propriedades ópticas, visto que o *band gap* diminui, e a faixa do espectro óptico aumenta em relação à energia disponível para fotoexcitação dos elétrons. Além disso, também acredita-se que o dopante dificulta a recombinação - visto que mantém o sistema excitado por mais tempo - e assim, facilita a ocorrência do fenômeno catalítico.

Contudo, até o momento encontram-se pouquíssimos estudos que investiguem o uso do zirconato de bário e o zirconato férrico de bário em fotocatalise visando a descontaminação de sistemas aquosos. A primeira menção científica documentada do uso da fotocatalise com esse intuito é encontrada em trabalhos realizados por Pruden e Ollis (PRUDEN; OLLIS, 1983), que investigaram a mineralização de clorofórmio utilizando como catalisador a suspensão de  $TiO_2$ . Atualmente, essa abordagem tem crescido muito, principalmente pela urgência de soluções para problemas ambientais. Uma importante problemática ambiental é a busca por soluções eficientes no tratamento advindo de processos industriais, que se não tratados adequadamente podem contaminar recursos hídricos de

forma irreversível. A fotocatalise emerge como uma solução extremamente eficaz nesse cenário, visto que os principais agentes contaminantes (corantes, fármacos e produtos de cuidado pessoal) normalmente são resistentes à agentes oxidantes moderados, mas apresentam boa degradação quando submetidos a processo fotocatalítico (MARINHO et al., 2013). Ademais, é de extrema importância que o composto fotocatalizador não possua característica tóxicas e/ou poluentes expressivas, visto que a intenção é usá-lo como parte da resolução dessas temáticas. Ditosamente, os sistemas citados até aqui apresentam baixa possibilidade de intoxicação/poluição direta, visto que são danosos a saúde apenas quando ingeridos em grandes quantidades. Sobretudo, as propriedades do fotocatalizador são o cerne desse estudo e, em posse disso, o método para se obter esses compostos é um importante viés na presente análise, visto que a escolha por esse afeta na formação da estrutura de perovskita, e assim, na atuação desse no processo de degradação.

### 3.6 Método Hidrotérmico Assistido por micro-ondas

Diferentes métodos de síntese podem ser aplicados para produção de perovskitas, sendo que tanto a estrutura e a forma do cristal, quanto suas propriedades estão diretamente relacionadas ao método escolhido (RING, 1996). Para obtenção de diferentes perovskitas, exemplos de diversos métodos de síntese podem ser encontrados na literatura (ZHANG et al., 2007; YIN; CHEN; TANG, 2007; ANDRADE et al., 2016; KWAK et al., 1991; MOREIRA et al., 2009; KUMAR et al., 2020). Especificamente para o caso do zirconato férrico de bário, podem-se encontrar trabalhos no qual o material foi obtido usando métodos de síntese como Pechini (KIM et al., 2014), estado sólido (KIM; LEE; JOO, 2018), sol-gel (KHIRADE et al., 2017), e outros (KIM et al., 2012; MENG, 2018), todos com o fator comum de utilizar temperaturas elevadas e tempos longos na rota de síntese.

É carente na literatura a síntese de zirconato férrico de bário através do método hidrotérmico, o qual vem sendo utilizado abundantemente para produção de diversos materiais (LIU; ZENG, 2003; NIU et al., 2010), entre os quais perovskitas (HONGO et al., 2018; ABIRAMI et al., 2020; WANG et al., 2020). Nesse método a solução precursora é disposta em uma cápsula interna de um reator de aço inox, a qual é aquecida por uma fonte de energia externa, e homogeneizada usando um agitador magnético. Por mais que o método mostre algumas desvantagens, como o tempo de síntese longo (de algumas horas a varios dias), suas vantagens se sobressaem quando comparado a outros métodos tradicionais (MA; BANDO; SASAKI, 2004; YANQING et al., 2001), como o controle da pressão do sistema, seu baixo custo e alta controlabilidade na formação de partículas.

Um método baseado no método hidrotérmico convencional (especialmente no que se refere ao preparo da solução precursora), que ameniza parte de suas desvantagens, como diminuir consideravelmente o tempo de síntese (entre 1 e 160 minutos) (MOREIRA

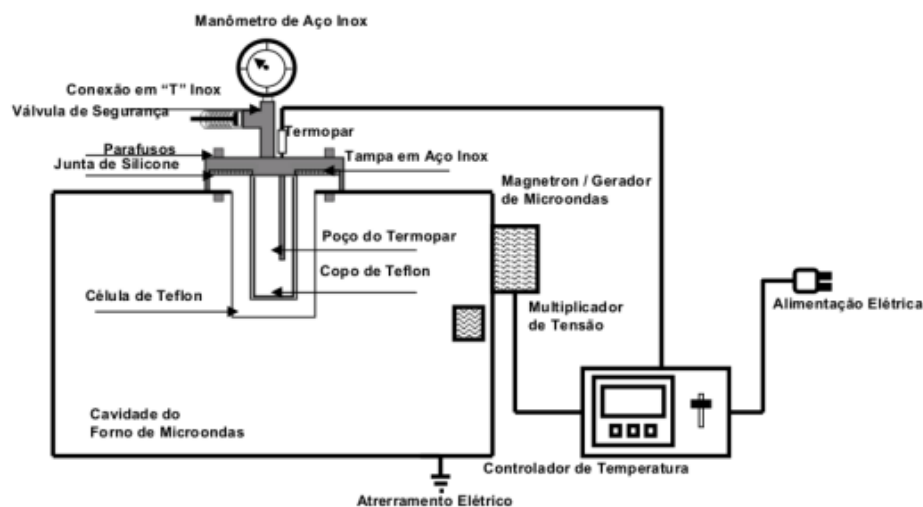


Figura 5 – Diagrama esquemático do sistema experimental utilizado no HAM.  
Fonte:(OLIVEIRA, 2009).

et al., 2020; SOLOMON et al., 2020) mantendo temperaturas moderadas (abaixo de 200°C) (KSHETRI et al., 2020), é o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) (KOMARNENI; ROY; LI, 1992).

Nesse, que está representado na Figura 5, cristais são crescidos quando ondas eletromagnéticas na faixa das micro-ondas (entre a região do infravermelho e ondas de rádio - 300 MHz a 30 GHz) incidem sobre uma solução precursora de interesse. Em comparação com o método hidrotérmico convencional, o método HAM apresenta um aquecimento da solução mais homogêneo, já que ocorre através da interação dessa com as micro-ondas. Detalhatamente, o aquecimento ocorre por meio da transferência de energia rotacional dos dipolos e íons presentes na solução para o meio em forma de calor. A energia rotacional citada é resultante do alinhamento dos dipolos elétricos do material com o campo eletromagnético oscilante no tempo, o qual é constantemente refletido na cavidade do micro-ondas. Como o processo todo é decorrente da interação dos dipolos presentes na solução com a radiação de micro-ondas, o solvente utilizado também influencia fortemente a eficiência do método. Comumente, H<sub>2</sub>O é escolhida como solvente para o método, por apresentar grande potencial de ser polarizada pelo mecanismo eletromagnético descrito.

Neste processo a condução iônica também pode vir a ser um fenômeno atuante. Nessa os íons em solução adquirem mobilidade devido à presença do campo elétrico; essa movimentação é promovida por fatores eletrodinâmicos e ocorre de acordo com a orientação local do campo elétrico. Como resultado, íons de cargas opostas se deslocam em direções contrárias quando estão imersos no campo elétrico, permitindo uma interação efetiva para a formação dos compostos.



O HAM vem sendo largamente utilizado para obtenção de novos compostos (ZHAO et al., 2019) e, entre eles, pervoskitas, que, quando sintetizadas através desse método têm apresentado propriedades promissoras para aplicação em sistemas de baterias (LU et al., 2019), de fotocatalise (BENDER; ARCARO; VENTURINI, 2019) e de fotoluminescência (MACEDO et al., 2020). Contudo, assim como para o caso do método hidrotérmico convencional, a literatura carece de estudos nos quais o método hidrotérmico assistido por microondas foi utilizado para sintetizar zirconato férrico de bário.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Obtenção dos pós cerâmicos de BZO e BZFO

A técnica escolhida para sintetizar os materiais investigados como fotocatalizadores no presente trabalho foi o método hidrotérmico assistido por microondas (HAM). Os procedimentos empregues para obtenção de todas as amostras foram padronizados, respeitando o mesmo tempo e temperatura para obtenção dos compostos, conforme será descrito a seguir. No entanto, com o objetivo de se alcançar amostras com diferentes concentrações de ferro, usou-se proporções de reagentes diferentes em cada rota. Na Tabela 1 abaixo é possível ver todos os reagentes utilizados nesse processo, assim como o grau de pureza e os laboratórios fornecedores desses.

Tabela 1 – Reagentes utilizados nas sínteses dos sistemas BZO e BZFO

| Reagentes                          | Fórmula Química                             | Pureza (%) | Fornecedores  |
|------------------------------------|---------------------------------------------|------------|---------------|
| Cloreto de zircônio octa-hidratado | $(\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ | 99%        | Sigma-Aldrich |
| Cloreto de bário di-hidratado      | $(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ | 99%        | Sigma-Aldrich |
| Cloreto de ferro hexa-hidratado    | $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ | 97%        | Sigma-Aldrich |
| Hidróxido de potássio              | $(\text{KOH})$                              | 99%        | Merck KGaA    |

O hidróxido de potássio (KOH), presente na tabela, atua como mineralizador do sistema e foi escolhido devido aos bons resultados que tem apresentado na obtenção de cristais do tipo perovskita, visto que esse propicia um processo de co-precipitação de maior eficiência (DEUS et al., 2013), enquanto os cloretos são precursores muito difundidos para obtenção desses materiais óxidos, principalmente pelo fato de serem altamente solúveis em meio aquoso.

#### 4.1.1 Síntese do composto BZO

O fluxograma da Figura 6 traz parte principal dos procedimentos experimentais utilizados para obter a amostra de zirconato de bário em sua fase pura. O processo se inicia pelo aquecimento de 100ml de água destilada, que após ebulir, é submetida a um resfriamento natural com fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  até atingir  $30^\circ\text{C}$ . Metade da água (50ml) é utilizada para dissolver 6,0 mols (6M) de hidróxido de potássio - que, como mencionado, atua como mineralizador no processo de síntese. O restante do conteúdo de água resfriado foi utilizado para obtenção da solução precursora do BZO, que foi preparada a partir de 0,01 mol de cloreto de zircônio octa-hidratado ( $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) e 0,01 mol de cloreto de bário di-hidratado ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Essa parte dos procedimentos foi executada em dois momentos: ambos os cloretos utilizados como reagentes foram dissolvidos em soluções

distintas inicialmente, sendo assim, uma solução com volume de 25ml foi preparada tendo como base o reagente de bário, logo após, uma solução de mesmo volume foi elaborada com o cloreto de zircônio. Todas as soluções, inclusive a mineralizadora, foram mantidas sob fluxo do gás inerte e em agitação magnética constante por 10 minutos. Após esse período, as soluções a base de cloro foram misturadas, originando a solução precursora do BZO; em seguida, essa foi adicionada a solução de KOH, totalizando um conteúdo final com volume de 100ml, que também foi exposto a fluxo de gás inerte e agitação magnética pelo mesmo tempo utilizado anteriormente. É importante ressaltar que esses procedimentos tem como finalidade impedir/reduzir a formação de fases espúrias e homogenizar a solução, respectivamente. Logo após, o conteúdo resultante dos procedimentos descritos acima foi inserido em um recipiente de Teflon conhecido como copo reacional. Esse foi introduzido no interior da célula reacional, que foi então vedada e acoplada no equipamento utilizado no HAM. O processo de sintetização dessa e das demais amostras foi realizado em um forno de micro-ondas (marca Panasonic e modelo MN-S46B) adaptado para a síntese, tendo esse a frequência é de 2,450 GHz e potência máxima de 800 W. Todas as sínteses realizadas no presente trabalho utilizaram uma taxa de aquecimento de 11°C por minuto e foram mantidas a uma temperatura de 140°C por 40 minutos, estando a escolha desses parâmetros fundamentada em outras investigações sobre o BZO obtido via HAM (MOREIRA et al., 2011).

Com a sintetização finalizada e o conteúdo de interesse atingir a temperatura ambiente, a amostra cerâmica em forma de pó obtida foi lavada com água destilada e centrifugado a 4000 rpm's em intervalos de 5 minutos - esse processo foi repetido até que o pH do composto detivesse o pH neutro (pH7). Por fim, o pó resultante foi submetido ao processo de secagem em uma estufa que operou à temperatura de 80°C durante 12 horas.

#### 4.1.2 Síntese dos compostos $\text{BaZr}_{1-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{3-\delta}$ (BZFO)

As rotas de sínteses das amostras dopadas e/ou em solução sólida com ferro seguiu os mesmos procedimentos descritos acima na rota de síntese do BZO, sendo também representadas pela Figura 6; em função da inserção do Fe na estrutura a proporção de zircônio foi alterada, seguindo a estequiometria  $\text{BaZr}_{1-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{3-\delta}$  (com  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.08$ ). Desse modo, pós cerâmicos de BZFO com concentrações de 4%, 8% e 16% de ferro foram sintetizados, sendo nomeadas de BZO, BZFO4, BZFO8 e BZFO16, respectivamente. Experimentalmente, essa alteração de composição em relação a amostra pura é realizada no preparo da solução de cloreto de zircônio, respeitando a relação molar Ba:(Zr+Fe), sendo ferro hexa-hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) o reagente precursor de ferro (III).

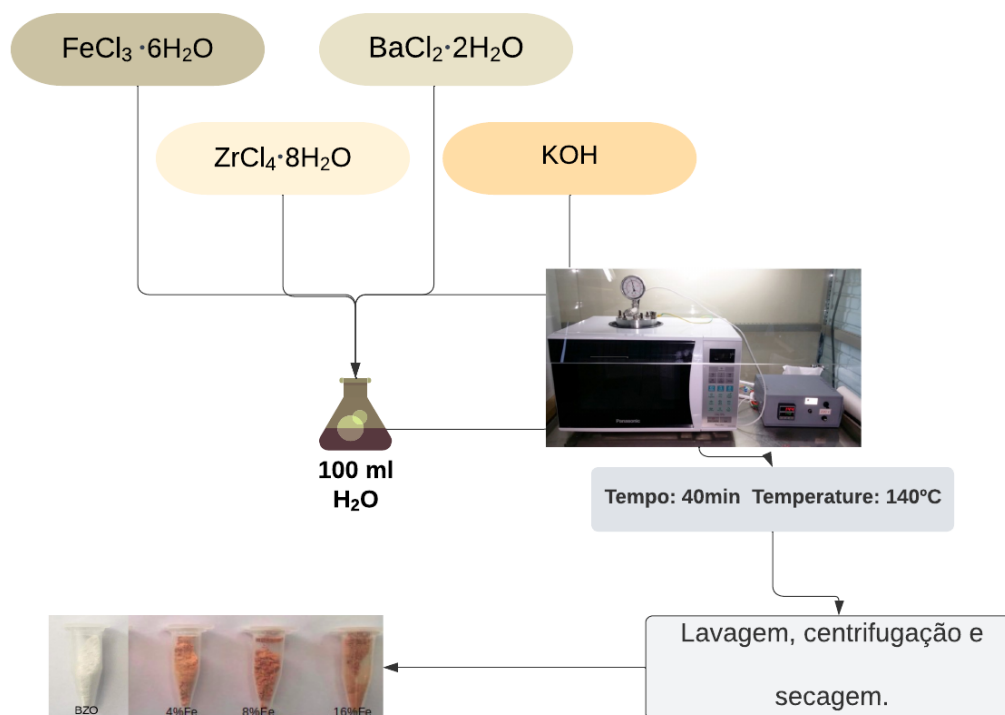


Figura 6 – Fluxograma da síntese do sistemas zirconato de bário puro e dopado/solução sólida com ferro.

Fonte: Própria autora.

## 4.2 Caracterizações dos pós cerâmicos

### 4.2.1 Difração de Raio-X

A técnica de difração de Raio-X (DRX) permite o estudo aprofundado de sólidos cristalinos. Nessa, um feixe de Raio-X é incidido sobre uma amostra e, como distâncias interatômicas possuem a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos Raio-X, o feixe é difratado. Para uma amostra cristalina, com ordenamento de longo-alcance, os feixes provenientes do processo de difração interferem entre si, de forma construtiva e destrutiva (AZÁROFF, 1974), resultando em determinados padrões de difração que estão diretamente relacionados à estrutura do cristal utilizado como amostra.

O padrão resultante do processo de difração, que relaciona a estrutura de um cristal com o ângulo  $\theta$  de incidência do feixe utilizado, de comprimento de onda  $\lambda$ , é encontrado utilizando a Lei de Bragg,

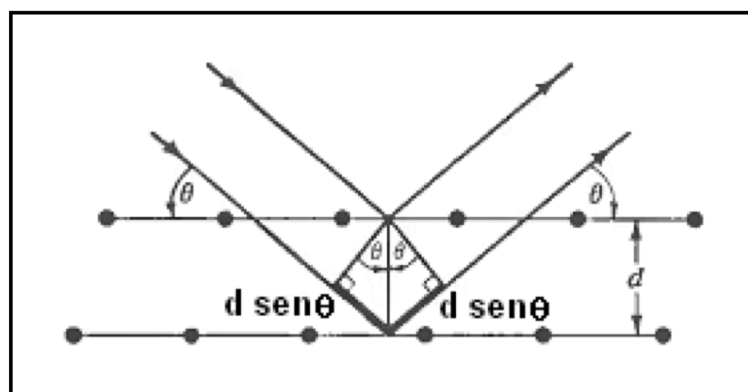


Figura 7 – Representação gráfica da lei de Bragg.  
Fonte: (LIMA, 2006).

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (4.1)$$

onde  $n$  é um número natural e  $d$  é a distância entre os planos atômicos do cristal. Esse processo, juntamente com as variáveis presentes na Equação 4.1 é esquematizado na Figura 7. Calculando a intensidade para diferentes ângulos  $\theta$ , pode-se construir um difratograma. Normalmente, notam-se picos de intensidade para diferentes ângulos, dependendo do cristal considerado.

Nesse trabalho, medidas de difração de Raio-X para as amostras de Zirconato Férrico de Bário foram realizadas no Centro de Microscopia Electônica da Zona Sul (CEME-SUL), utilizando um equipamento Bruker-D8 Advance, à temperatura ambiente com radiação mocromática Cu-K $\alpha$ , na faixa de  $2\theta$  entre 10°C e 90°C com passo de 0,05°C.

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um método de caracterização que visa a análise morfológica de materiais, que possibilita maior compreensão das relações entre microestrutura, defeitos e propriedades dos materiais analisados (COLLET, 1970). O funcionamento dessa técnica consiste em incidir um feixe fino de elétrons sobre uma amostra, de forma a varrer sua superfície, fazendo com que diferentes radiações sejam emitidas, provenientes da interação entre os elétrons do feixe e os da amostra. Dentre essas radiações, dá-se especial importância à detecção de elétrons secundários (ES) e elétrons retro-espalhados (ER).

Os ESs, oriundos do espalhamento inelástico dos elétrons do feixe primário ao interagir com os elétrons pouco energéticos da amostra, são menos energéticos, com energia cinética na faixa de 50 eV. A sua formação ocorre em baixa profundidade, em relação à superfície da amostra, em torno de 1 a 10 nm. As imagens obtidas ao analisar ESs

apresentam alta resolução (de 2 a 5 nm), e comumente são utilizadas para analisar a topografia da amostra.

Já os ERs podem ser originados tanto por interação elástica quanto inelástica, entre os elétrons do feixe primário e a amostra. No caso de espalhamento elástico os ERs possuem a mesma energia que possuíam quando na superfície da amostra e, geralmente, elétrons provenientes desse tipo de interação são mais significativos para construção de dados no MEV. A partir destes, é possível estudar a composição da amostra, pois nas imagens formam-se áreas mais escuras ou claras, dependendo do número atômico dos átomos que compõem a amostra. Especificamente, átomos com menor número atômico geram ERs que correspondem a áreas mais escuras nas imagens formadas, enquanto átomos com maior número atômico correspondem a áreas mais claras.

Dessa forma, utilizando o MEV, é possível analisar a forma do material, e características referentes a sua superfície. Nesse trabalho, as medidas de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL), utilizando um microscópio Jeol, JSM-6610LV operando em 20kV.

#### 4.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível

Na Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (ERD-UV), como o nome deixa a entender, analisa-se a refletância difusa, ou seja, em todas as direções, resultante da incidência de ondas eletromagnéticas (com frequência entre as faixas do ultravioleta e do visível) em um material. Essa técnica pode ser utilizada para inferir o valor de *band gap* do material analisado (KORTÜM; BRAUN; HERZOG, 1963).

Primeiramente, obtém-se a refletância da amostra,  $r_{am}$ , pela equação

$$r_{am} = \frac{I_{am}}{I_{bra}} \times r_{bra}. \quad (4.2)$$

onde  $I_{am}$  e  $I_{bra}$  são as intensidades da amostra e da luz refletida pelo branco, respectivamente, e  $r_{bra}$  é a refletância do branco.

Então, calcula-se a função de Kubelka-Munk,

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{(2R_{\infty})} = \frac{k}{s}. \quad (4.3)$$

onde:  $F(R_{\infty})$  é a refletância da amostra,  $k$  é a constante de absorção e  $s$  é o coeficiente de espalhamento.

Plotando a raiz quadrada dessa função pela energia de excitação do fóton emitido (SCHEFFER, 2011), encontra-se que o *band gap* do material é o valor onde a reta tangente da função plotada intercepta o eixo das ordenadas - eixo E (eV ou nm).

Nesse trabalho, as medidas de UV-visível foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 5000, usando BaSO<sub>4</sub> como padrão de refletância em uma faixa espectral de 200-800 nm. As medidas foram efetuadas junto ao CEOMat.

#### 4.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no espalhamento inelástico da luz, ou "efeito Raman", comumente utilizada para análise de estruturas moleculares, cristais e polímeros (LONG, 1977; SUETAKA, 2013). Ao incidir luz monocromática sobre uma amostra, essa pode ser espalhada tanto por espalhamento Rayleigh - no qual não há variação de energia entre o feixe incidente e o feixe espalhado, quanto por espalhamento Raman - no qual há variação de energia, diretamente relacionada à frequência das ligações químicas da amostra. Especificamente, os elétrons do material podem absorver um fóton do feixe incidente e transicionar para um nível eletrônico virtual, descrito como um autoestado do sistema fóton-elétron. Quando os elétrons decaem novamente para o estado fundamental emitem um fóton com energia diferente daquele absorvido - estando essa diferença de energia relacionada à emissão de fônons.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectroscópio Raman Voyage BWTEK, operando em temperatura ambiente, no Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais (CEOMat), localizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Nessa técnica, utiliza-se uma fonte de luz monocromática coerente, com irradiação entre as faixas do visível e do infravermelho. No aparelho recém citado, o comprimento de onda de excitação utilizado foi de 785 nm.

#### 4.2.5 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível

Na Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (ERD-UV), como o nome deixa a entender, analisa-se a refletância difusa, ou seja, em todas as direções, resultante da incidência de ondas eletromagnéticas (com frequência entre as faixas do ultravioleta e do visível) em um material. Essa técnica pode ser utilizada para inferir o valor de *band gap* do material analisado (KORTÜM; BRAUN; HERZOG, 1963).

Primeiramente, obtém-se a refletância da amostra,  $r_{am}$ , pela equação

$$r_{am} = \frac{I_{am}}{I_{bra}} \times r_{bra}. \quad (4.4)$$

onde  $I_{am}$  e  $I_{bra}$  são as intensidades da amostra e da luz refletida pelo branco, respectivamente, e  $r_{bra}$  é a refletância do branco.

Então, calcula-se a função de Kubelka-Munk,

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{(2R_{\infty})} = \frac{k}{s}. \quad (4.5)$$

onde:  $F(R_{\infty})$  é a refletância da amostra,  $k$  é a constante de absorção e  $s$  é o coeficiente de espalhamento.

Plotando a raiz quadrada dessa função pela energia de excitação do fóton emitido (SCHEFFER, 2011), encontra-se que o *band gap* do material é o valor onde a reta tangente da função plotada intercepta o eixo das ordenadas - eixo E (eV ou nm).

Nesse trabalho, as medidas de UV-visível foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 5000, usando BaSO<sub>4</sub> como padrão de refletância em uma faixa espectral de 200-800 nm. As medidas foram efetuadas junto ao CEOMat.

#### 4.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X

A Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X, usualmente conhecida por XPS (abreviação de *X-ray photoelectron spectroscopy*) é uma técnica analítica amplamente utilizada para investigar a composição química e a estrutura eletrônica de superfícies sólidas; essa técnica teve suas bases teóricas estabelecidas por Kai Siegbahn e seus colaboradores nas décadas de 1960 e 1970, o que lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1981. Desde então, a XPS tem desempenhado um papel fundamental em diversas áreas da ciência e da tecnologia (ANDRADE, 1985).

A Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) utiliza raios-X de alta energia para interagir com a superfície de um material, e os elétrons fotoelétrons resultantes são analisados para obter informações sobre a composição química e a estrutura eletrônica. A técnica fornece dados sobre a energia de ligação dos fotoelétrons, revelando os elementos presentes e sua ligação química, bem como o estado de oxidação dos átomos. A análise dos picos de energia de ligação permite investigar a estrutura eletrônica da superfície e identificar alterações nas ligações químicas. A XPS é uma técnica não destrutiva e sensível, amplamente utilizada em áreas como física, química, ciência dos materiais e ciências ambientais para a análise de superfícies sólidas (RIBEIRO et al., 2003).

Em resumo, a XPS é uma técnica poderosa que combina princípios físicos e químicos para investigar a composição e a estrutura eletrônica das superfícies sólidas. Nesse trabalho as medidas de XPS foram através do Espectrômetro de Fotoelétrons Excitados por Raios-X com o analisador hemisférico de alta performance (EAC2000) e radiação monocromáticas Al-K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV).



#### 4.2.7 Espectroscopia de Fotoluminescência

O fenômeno físico conhecido como luminescência ocorre quando há emissão de luz em decorrência a estímulos externos, modificações química ou estrutural (excluída a emissão de radiação de corpo negro). A fotoluminescência, coerentemente, acontece quando a emissão de luz está associada a estímulos prévios por fótons; assim como em outras caracterizações ópticas, essa técnica coleta informações do composto a partir da recombinação radiativa de um éxciton, ou seja, pela interação elétron-buraco ligado por interações coulombianas resultante do processo de excitação. Baseado nisso, estudos ópticos referentes a essa dinâmica são muito importantes para compreensão dos processos ópticos ligados ao comportamento energético dos compostos investigados, podendo nos apresentar informações sobre os estados energéticos do material avaliados em um espectro energético (RODRIGUES; GALZERANI, 2012)

As medidas de fotoluminescência das amostras presentes nesse trabalho foram realizadas na Universidade Federal do Pampa, utilizando um espectrômetro miniPL/Raman (PHOTON SYSTEMS) com um laser de excitação de 248,6 nm e um monocromador de 1/8 m (CZERNY-TURNER).

#### 4.2.8 Análise de fotocatalise

A análise da atividade fotocatalítica das amostras é feita a partir da degradação de um corante específico, nesse caso, utilizou-se a Rodamina B (RhB) em um ambiente controlado que simula o processo físico de fotocatalise. Essa análise é realizada em um reator fotocatalítico, que é constantemente irradiado por um conjunto de cinco lâmpadas UVC de 15 W cada (TUV, int. Máx. 254 nm, PHILIPS). A reação fotocatalítica é composta por 50 mg de pó disperso em 50 mL de solução RhB (5 mg.L<sup>-1</sup>), e deve ser mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente, sendo anteriormente agitada no escuro por 30 minutos, para alcançar o equilíbrio entre adsorção e dessorção. A cada 30 minutos coleta-se 3 mL da solução para posteriormente ser analisada a variação na concentração de RhB, que é registrada usando um espectrofotômetro UV-Vis SP200 UV BEL PHOTONICS medindo a absorbância em 554 nm. Assim, é possível verificar a ação dos pós cerâmicos no mecanismo de fotocatalise do corante. O processo de fotocatalise foi realizado no laboratório do CCAF, enquanto as medidas de espectroscopia UV-Vis foram realizadas nas instalações da Engenharia Madeireira - estando ambos localizados na Universidade Federal de Pelotas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo tem como o objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos, que retratam as propriedades estruturais, de forma e ópticas dos pós cerâmicos de zirconato de bário puro e dopado/solução sólida com ferro.

### 5.1 Resultados das propriedades estruturais dos pós cerâmicos

#### 5.1.1 Difração de Raio-X

Através da Difração de Raio-X (DRX) foram obtidas informações referentes a estrutura dos pós cerâmicos. Na Figura 8 é possível observar os difratogramas das amostras sintetizadas pelo HAM que são objeto de investigação do presente estudo.

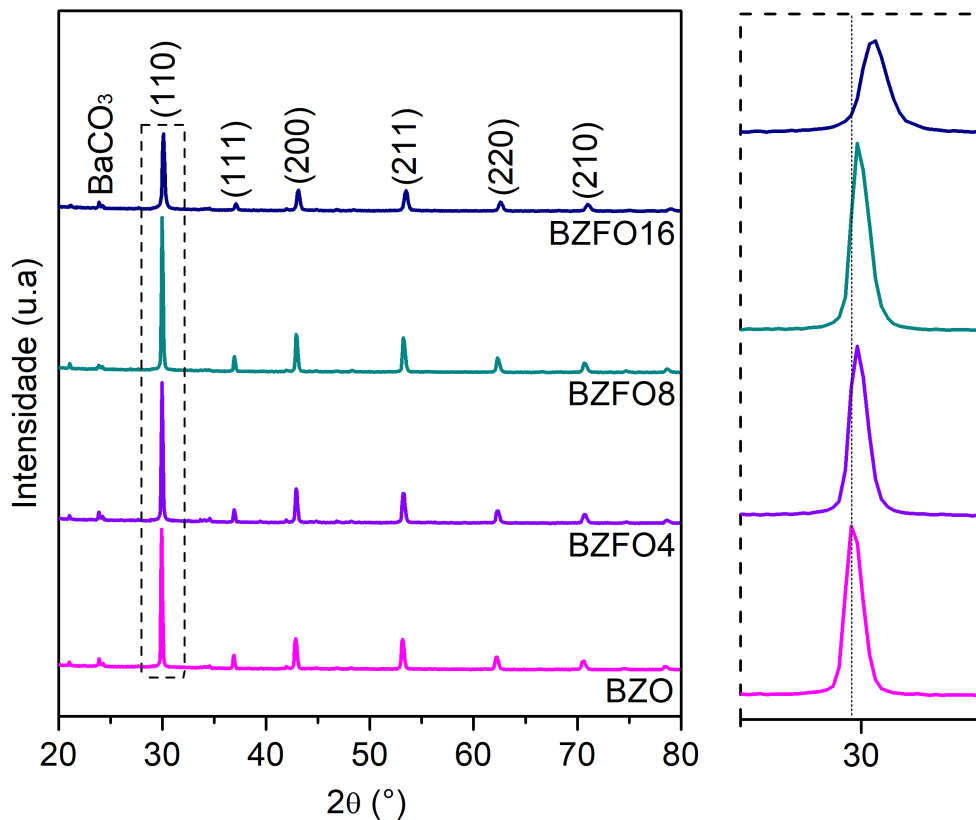


Figura 8 – Difratograma das amostras do sistema  $BaZr_{1-2x}Fe_{2x}O_{3-\delta}$ .

Fonte: Própria autora.

Em posse desses resultados foi possível constatar que todas as amostras apresentaram picos bem definidos, os quais, a partir da indexação realizada que teve a ficha

cristalográfica JCPDS nº(06-0399) como referência, dispunham de estruturas compatíveis com a estrutura cristalina cúbica de face centrada do zirconato de bário. Ao observar o pico de maior intensidade (110) foi possível verificar duas informações centrais: a inserção do dopante promoveu o alargamento desse, o que indica que o ferro causou distorções na rede, promovendo defeitos cristalinos, conforme o esperado que nesse caso. Ainda, a Figura 8 evidencia que a adição de Fe leva a um deslocamento do pico de maior intensidade para ângulos maiores; esse tipo de fenômeno está associado a uma alteração estrutural no volume da célula unitária, provavelmente promovida por uma contração da estrutura. Corroborando esses resultados, o valor médio dos domínios cristalográficos foi estimado pela equação de Scherrer, resultando em 48,95, 47,05, 46,37 e 32,09 nm para o BZO, BZFO4, BZFO8 e BZFO16, respectivamente - o que indica um aumento na desordem estrutural. Essas diferenças observadas entre as amostras vão ao encontro da proposta teórica-experimental de que em alguns pontos da rede átomos de ferro estejam posicionados em espaços em que geralmente os átomos de zircônio estariam localizados, quando consideramos o composto na forma pura. Por esse motivo as alterações estruturais ficam mais evidentes conforme a concentração de Fe aumenta - visto que dessa maneira o número de substituições no sítio B da perovskita é intensificado. Essa distorção foi observada em trabalhos anteriores que detiam o BZFO como objeto de estudo, sendo que os resultados de DRX desses são análogos ao exposto no difratograma da Figura 8, assim corroborando com essa análise (KHIRADE et al., 2017) (MENG, 2018). Essa mudança, especificamente, promove uma contração pelo fato da diferença entre os diferentes átomos, visto que o “raio atômico” do ferro é menor que o do zircônio. Além disso, é importante ressaltar que o ferro com carga +3 possui um raio iônico ainda maior do que o ferro com carga +2, devido à presença da carga adicional - o que ratifica ainda mais a ideia da rede ter incorporado Ferro (III). Ademais, os resultados indicam a presença de uma fase espúria em pequena quantidade, expressa pela difração localizada próxima a  $2\theta = 25^\circ$ . Essa remete a existência do composto carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) na rede, sendo esse um fenômeno tão habitual na obtenção de BZO, que o uso do gás inerte na metodologia de síntese para obtenção das amostras se deu justamente para minimizar a ocorrência dessa fase secundária.

### 5.1.2 Espectroscopia Raman

Para possibilitar uma análise estrutural mais local a técnica da espectroscopia Raman foi utilizada. A Figura 9 traz os resultados ilustrados pelos modos vibracionais presente nas amostras de BZO, BZFO4, BZFO8 e BZFO16.

Para auxiliar na visualização e na discussão as tabelas também contém informações dos espectros obtidos experimentalmente e na literatura (FASSBENDER, 2015). Os modos ativos P1 e P2, que estão presentes nos resultados de todas as amostras e possuem uma mínima variação retratam a interação química entre Ba-O estão na região entre 115 à 200

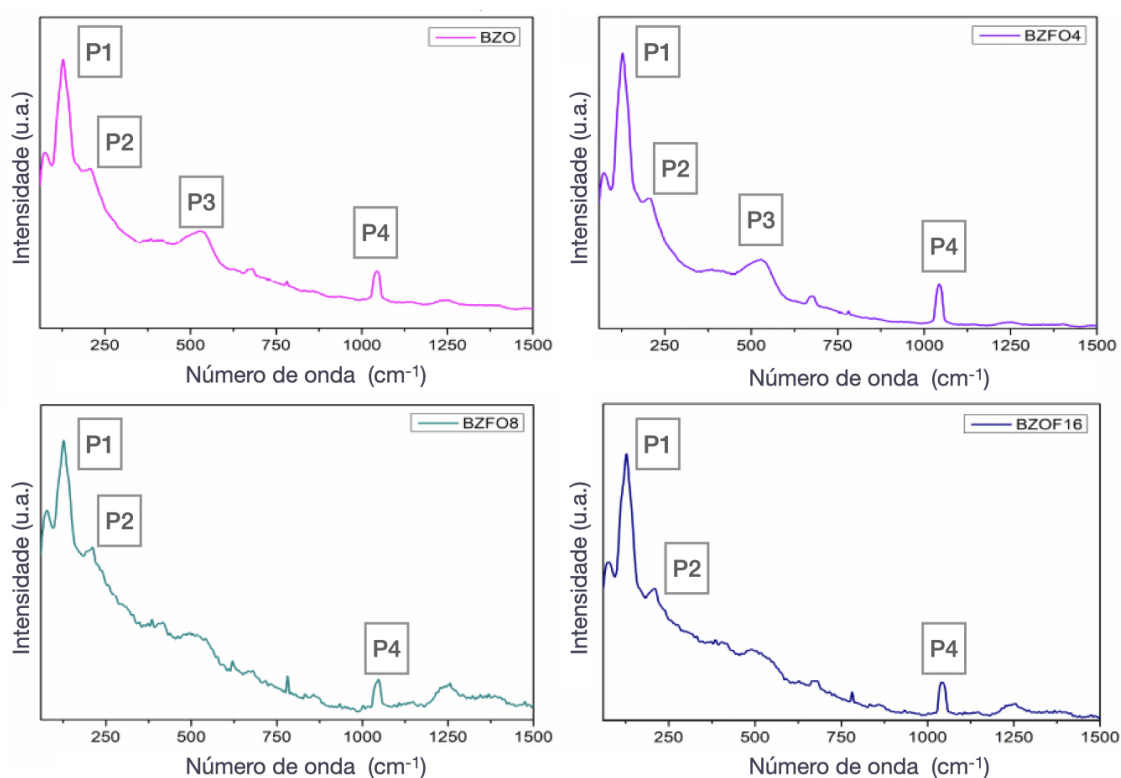


Figura 9 – Espectroscopia Ramam das amostras de BZO, BZF04, BZFO8 e BZFO16.  
Fonte: Própria autora.

$\text{cm}^{-1}$ . Especificamente o modo P1 retrata os modos ópticos translacionais das vibrações moleculares, enquanto P2 é caracterizado como um modo de segunda ordem devido à sua baixa intensidade (FASSBENDER et al., 2021).

O modo ativo P3, no entanto, é claramente visualizado nas amostras de BZO e BZF04 - perdendo nitidez nas demais. Esses modos são característicos de uma vibração do tipo transversal óptica e longitudinal óptico, respectivamente. Como evidenciado na tabela, esses retratam as interações entre entes de zircônio e oxigênio, portanto, a diminuição desse modo também corrobora com o pressuposto de que íons de Fe estão alocados em alguns sítios b da estrutura cristalina (KARAN et al., 2009) (FASSBENDER et al., 2021). Ainda, presente em todas as amostras e identificado por P4, esses modos ativos estabelecidos na região entre 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  possuem relação com a fase secundária do composto  $\text{BaCO}_3$ .

Tabela 2 – Modos ativos BZO

| BZO     |                           |                   |
|---------|---------------------------|-------------------|
| Legenda | Modo ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Interação         |
| P1      | 120 - 180                 | Ba-O              |
| P2      | 200-250                   | Ba-O              |
| P3      | 480-550                   | Zr-O              |
| P4      | 1000-1100                 | BaCO <sub>3</sub> |

Tabela 4 – Modos ativos BZFO4

| BZO4    |                           |                   |
|---------|---------------------------|-------------------|
| Legenda | Modo ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Interação         |
| P1      | 120 - 180                 | Ba-O              |
| P2      | 200-250                   | Ba-O              |
| P3      | 480-550                   | Zr-O              |
| P4      | 1000-1100                 | BaCO <sub>3</sub> |

Tabela 3 – Modos ativos BZFO8

| BZFO8   |                           |                   |
|---------|---------------------------|-------------------|
| Legenda | Modo ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Interação         |
| P1      | 120 - 180                 | Ba-O              |
| P2      | 200-250                   | Ba-O              |
| P4      | 1000-1100                 | BaCO <sub>3</sub> |

Tabela 5 – Modos ativos BZFO16

| BZFO16  |                           |                   |
|---------|---------------------------|-------------------|
| Legenda | Modo ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Interação         |
| P1      | 120 - 180                 | Ba-O              |
| P2      | 200-250                   | Ba-O              |
| P4      | 1000-1100                 | BaCO <sub>3</sub> |

### 5.1.3 Morfologia

A análise para investigar a forma dos pós cerâmicos foi realizada a partir do MEV, que tem seus resultados expostos na Figura 12. Nessa é possível observar através das microscopias das amostras de interesse que a distribuição de tamanho das partículas é homogênea quando o composto é analisado de forma individual. Sendo, dessa maneira, possível afirmar que a metodologia implementada na obtenção desses compostos permitiu certo controle do tamanho das partículas.

De maneira geral, com o auxílio da barra de magnificação, foi possível realizar uma breve comparação entre (b) e (f), percebeu-se então que o crescimento de Fe na estrutura dos compostos levou à redução do tamanho da partícula. Essas alterações coincidem com o observado no DRX, visto que usualmente o fenômeno de alargamento do pico de maior intensidade está associado à diminuição no tamanho dos domínios cristalográficos e, por conseguinte, podem ocasionar em mudanças na forma do material, como na redução do tamanho das partículas desse. Ainda, no contexto da aplicação esse resultado é muito promissor, visto que partículas menores usualmente têm uma área superficial maior em relação ao seu volume, o que é benéfico na fotocatalise, pois proporciona mais sítios ativos para as reações ocorrerem (MOURÃO et al., 2009). Isso acontece porque a maioria das reações fotocatalíticas ocorrem na superfície das partículas e, quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial disponível para interações químicas, o que pode aumentar a eficiência da fotocatalise (YU; ZHAO; ZHAO, 2000).

Ainda, na amostra de BZO puro e nas que possuem concentrações baixas de Fe (até 4%), a forma das partículas se mantém praticamente inalteradas, sendo possível observar

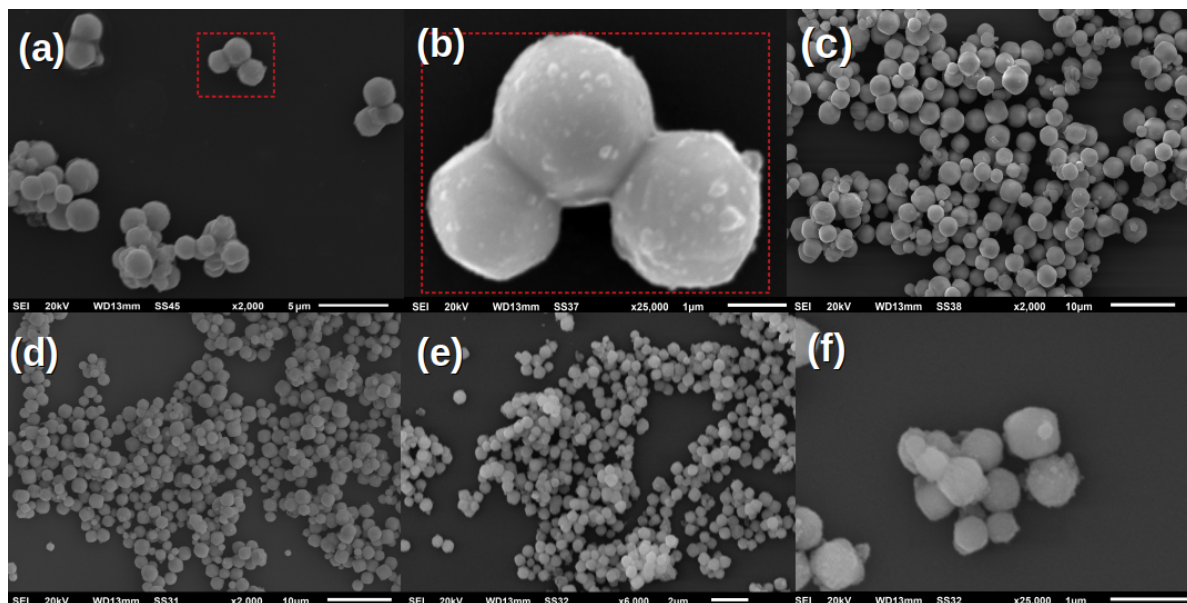


Figura 10 – Microscopia das amostras de (a)BZO (b) BZO com maior magnificação (c)BZF08 (d)BZFO4 (e)BZFO16 (f)BZFO16 com maior magnificação.  
Fonte: Própria autora.

um facetamento composto por 6 quadrados e 12 hexagonos, que remetem a uma estrutura de um decaoctaedro (MACARIO et al., 2010). Porém, ocorre uma perda de facetamento com uso de concentrações mais elevadas de Fe, indicada pela alteração para uma forma esférica. Por fim, com uma análise global, pode-se observar que a forma das partículas dos compostos não foram efetivamente alteradas com a inserção do dopante, se mantendo sempre com aspecto esférico e granulado.

#### 5.1.4 Absorção UV-Vis

Algumas propriedades ópticas dos compostos foram avaliadas por meio do UV-Vis, que propicia estimar o *band gap* dessas amostras através do modelo do gráfico de Tauc. A figura 11 traz as informações a respeito desse comportamento para alguns dos materiais da série BZFO.

Em posse dos resultados expostos na Figura 11 foi possível verificar que o incremento do ferro na estrutura diminuiu o *band gap* do BZFO progressivamente; os valores estimados para essa propriedade óptica, calculados a partir do método do gráfico de Tauc são de: 5,1 eV para o BZO, de 3,4 para o BZFO4, de 3,2 para o BZF08 e, por fim, de 3 eV para o BZFO16. Essa diminuição vai ao encontro do esperado após a dopagem/solução sólida, uma vez que o BZO possui um *band gap* alto e para a aplicação vislumbrada é benéfico que a maior ocorrência de fotoexcitação ocorra na faixa do visível (400nm e 700nm).

A diminuição do *band gap* ocorre devido aos defeitos originados na rede cristalina a partir da introdução do dopante; acredita-se que esse fenômeno esteja associado diretamente

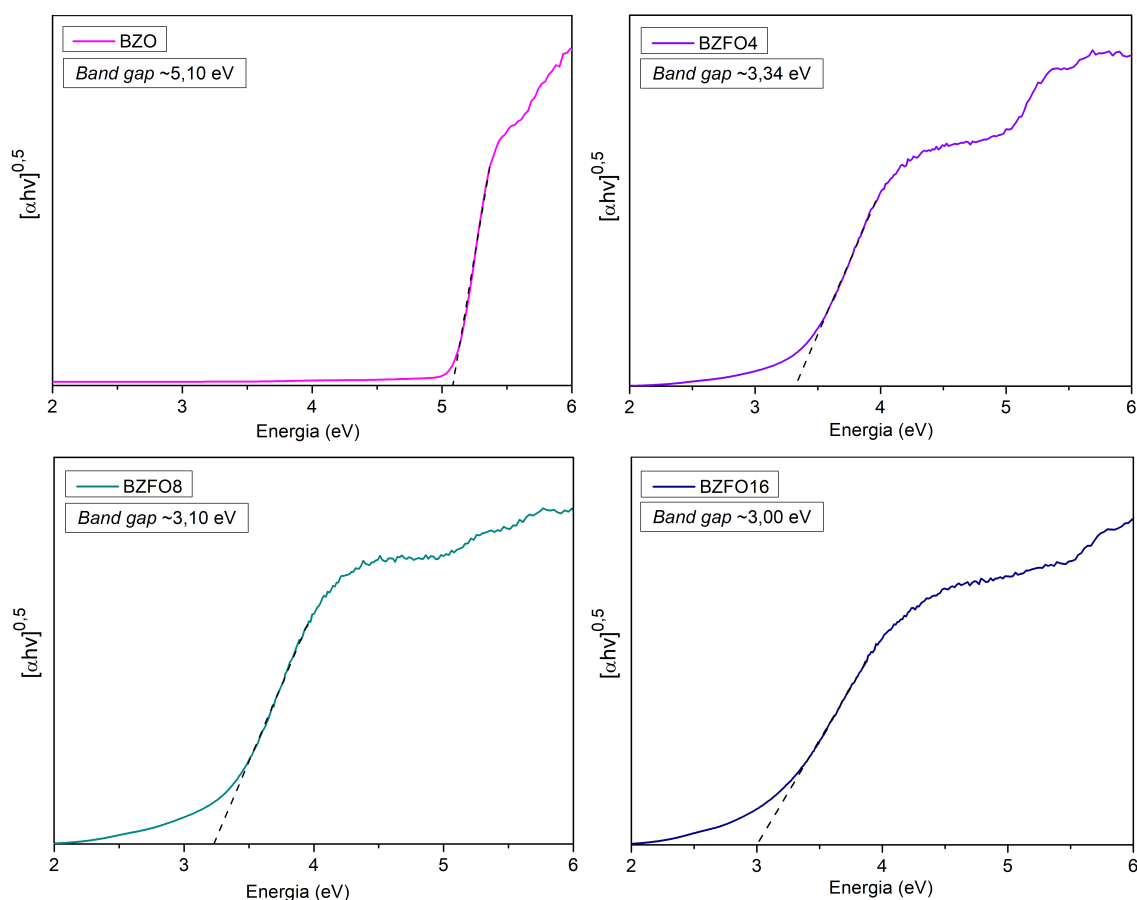


Figura 11 – Espectro de absorção das amostras com seus *band gaps* correspondentes.  
Fonte: Própria autora.

aos estados intermediários originados a partir das alterações provocadas pelo processo de dopagem. Ainda, a sutil inclinação - que leva a provável existência de um segundo valor de *band gap* na amostra de 4% de Ferro demonstra que há cada vez mais estados intermediários disponíveis, segundo o método do gráfico de Tauc - no qual a inclinação é considerada para determinar a “calda” do processo de absorbância e, conseqüentemente, a presença de estados intermediários dispersos no composto. Visando o uso desses compostos para a fotodragagem, tem-se que essa alteração óptica pode ser promissora, visto que a existência desses estados podem facilitar a ocorrência de fotoexcitação. Contudo, esse também pode ser um elemento prejudicial que, no contexto da fotoatividade do material, pode estimular mecanismos de recombinação.

### 5.1.5 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS)

Com a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, que tem parte dos seus resultados expostos na Figura 12, obtivemos informações importantes sobre a estrutura eletrônica dos compostos investigados.

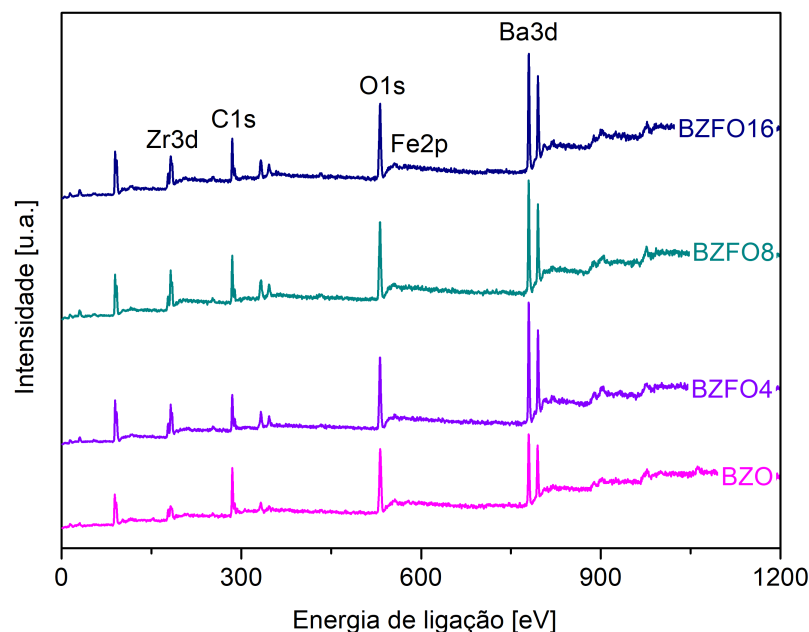


Figura 12 – Resultados do XPS das amostras.  
Fonte: Própria autora.

Na Figura 13, podemos perceber que, conforme esperado, o estado de oxidação do bário no sistema cristalino foi o usual para esse elemento (+2), visto que a diferença na energia de ligação entre os dois picos ( $\Delta BE$ ) para todas as amostras é de aproximadamente 15,3 eV (MENG, 2018; PATRA; GOGOI; QURESHI, 2018; ZHANG et al., 2018). No caso do BZO na fase pura, constatou-se a presença de dois picos centrados em 779,5 e 794,8 eV, correspondentes aos níveis energéticos Ba 3d<sub>5/2</sub> e Ba 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente (MENG, 2018; PATRA; GOGOI; QURESHI, 2018; ZHANG et al., 2018; YANG; ZHENG; ZHAO, 2019; LI et al., 2022). Para as amostras com adição de Fe, os picos encontrados estão centrados em 779,7 e 795,0 eV. Esse pequeno deslocamento de 0,2 eV está relacionado às alterações na coordenação das ligações Ba-O, conforme aponta a literatura (MENG, 2018).

Na Figura 14, temos informações referentes ao zircônio. Os picos da amostra de BZO, centrados em 181,7 e 183,9 eV, correspondem aos níveis Zr 3d<sub>5/2</sub> e Zr 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente (MENG, 2018; PATRA; GOGOI; QURESHI, 2018; ZHANG et al., 2018). Enquanto, com relação a esse elemento, a inserção de Fe leva aos seguintes resultados: o BZFO4 apresentou pico em 181,9 eV, BZO8 tem seus picos centrados em 181,8 e 184,1 eV, e a amostra BZFO16 em 184,2 eV. O deslocamento observado entre os picos reforça as análises estruturais, anteriormente descritas pelas difrações de Raios-x e espectroscopia Raman, visto que essa diferença provavelmente está relacionada à distorção dos octaedros ZrO<sub>6</sub> em consequência da diferença de tamanho eletrostático dos cátions (MENG, 2018).



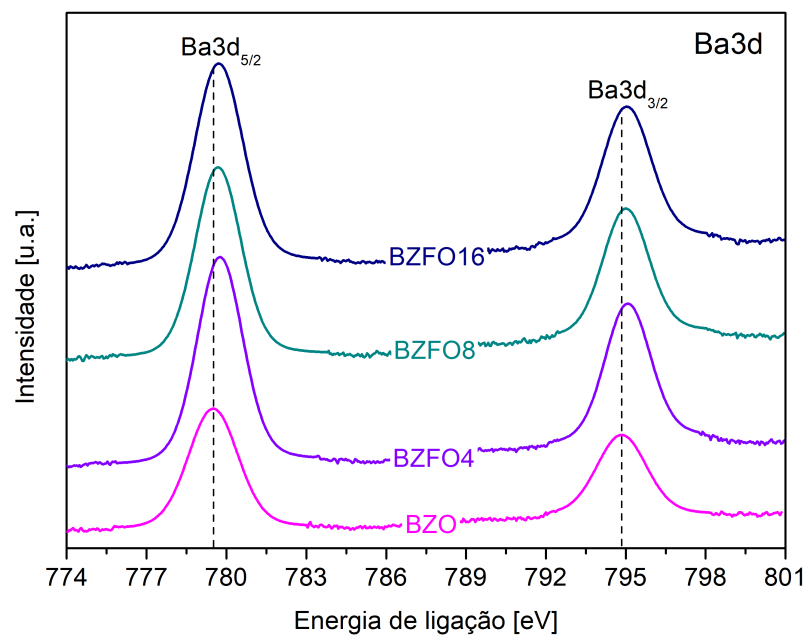


Figura 13 – Resultado de XPS na borda do Bário.  
Fonte: Própria autora.

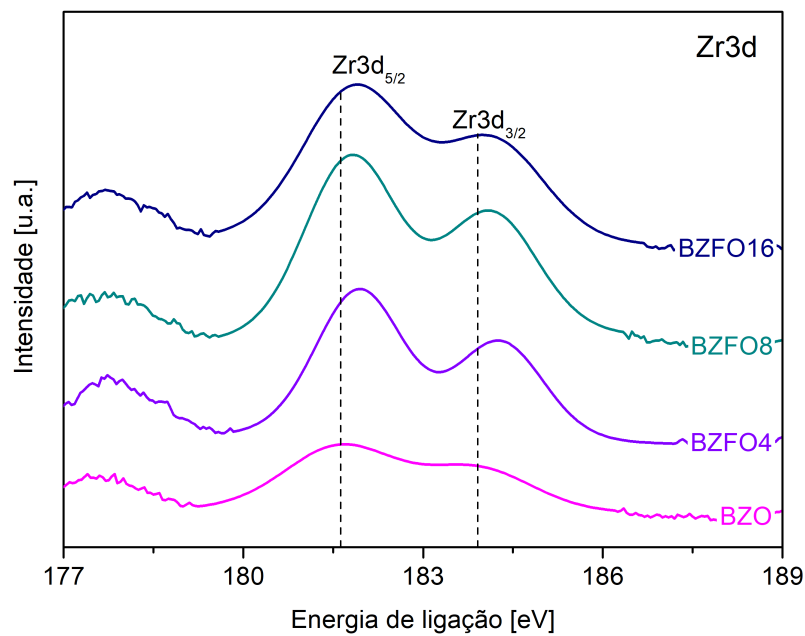


Figura 14 – Resultado de XPS na borda do Zircônio.  
Fonte: Própria autora.

O estado de oxidação do zircônio encontrado através desses resultados também está em concordância com a premissa teórico-experimental inicial, sendo de +4 para todas as amostras (MENG, 2018; PATRA; GOGOI; QURESHI, 2018; ZHANG et al., 2018).

No que se refere ao ferro, a Figura 15 exibe espectros de XPS referentes ao BZFO, em que os picos localizados em torno de 711 eV e 725 eV correspondem aos níveis  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  e  $\text{Fe } 2p_{1/2}$ , respectivamente, indo ao encontro da literatura e das expectativas da nossa investigação, essas energias são referentes ao  $\text{Fe}^{3+}$  (MENG, 2018; LI et al., 2017). Além disso, assim como indicam os resultados anteriores, tem-se a presença de carbono, o que está em conformidade com a existência da fase espúria referente ao carbonato de bário, assim como já identificado nos outros resultados estruturais discutidos anteriormente.

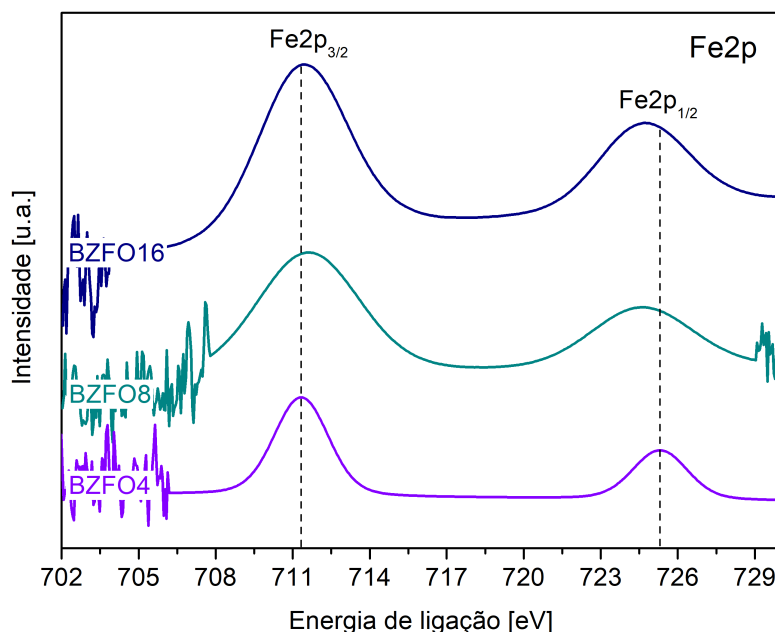


Figura 15 – Resultado de XPS na borda do Ferro.  
Fonte: Própria autora.

A Figura 16 exibe os espectros deconvolucionados de XPS do oxigênio, enquanto a tabela 6 apresenta os dados quantificados dessa análise química-estrutural. Temos um componente de menor energia que está relacionado à existência empírica do oxigênio na rede cristalina (OL), obviamente presente nas interações com os demais elementos dos compostos: bário, zircônio e ferro - para as amostras dopadas e/ou em solução sólida (MENG, 2018; ZHANG et al., 2018; LI et al., 2022; CHEN et al., 2019; WANG et al., 2017). O elemento de energia intermediária também é esperado, já que é característico de um defeito estrutural usual e que é intensificado com o aumento do Fe: as vacâncias de oxigênio (OV) (LI et al., 2022; CHEN et al., 2019; WANG et al., 2017). Por fim, o

último componente, de maior energia, é atribuído à existência de fases espúrias e outras espécies, nesse caso, refere-se à presença de hidroxilas que foram adsorvidas na superfície e/ou carbonatos (OH/CA) (LI et al., 2022; CHEN et al., 2019; WANG et al., 2017; LI et al., 2017).

Tabela 6 – Resumo das medidas de pico e áreas correspondentes

| Amostra | Pico  | Posição do pico (eV) | Área do pico | Área correspondente (%) |
|---------|-------|----------------------|--------------|-------------------------|
| BZO     | OL    | 528.63               | 1763.2402    | 4.28                    |
| BZO     | OV    | 530.74               | 10333.0462   | 25.06                   |
| BZO     | OH/CA | 531.93               | 29130.6180   | 70.66                   |
| BZFO4   | OL    | 529.39               | 4371.2031    | 10.43                   |
| BZFO4   | OV    | 531.01               | 18210.2702   | 43.44                   |
| BZFO4   | OH/CA | 531.95               | 19342.5204   | 46.14                   |
| BZFO8   | OL    | 529.36               | 7993.4047    | 15.99                   |
| BZFO8   | OV    | 531.06               | 24509.3032   | 49.04                   |
| BZFO8   | OH/CA | 532.44               | 17480.0093   | 34.97                   |
| BZFO16  | OL    | 529.57               | 11786.8474   | 25.08                   |
| BZFO16  | OV    | 531.15               | 20973.7327   | 44.63                   |
| BZFO16  | OH/CA | 532.52               | 14229.2965   | 30.28                   |

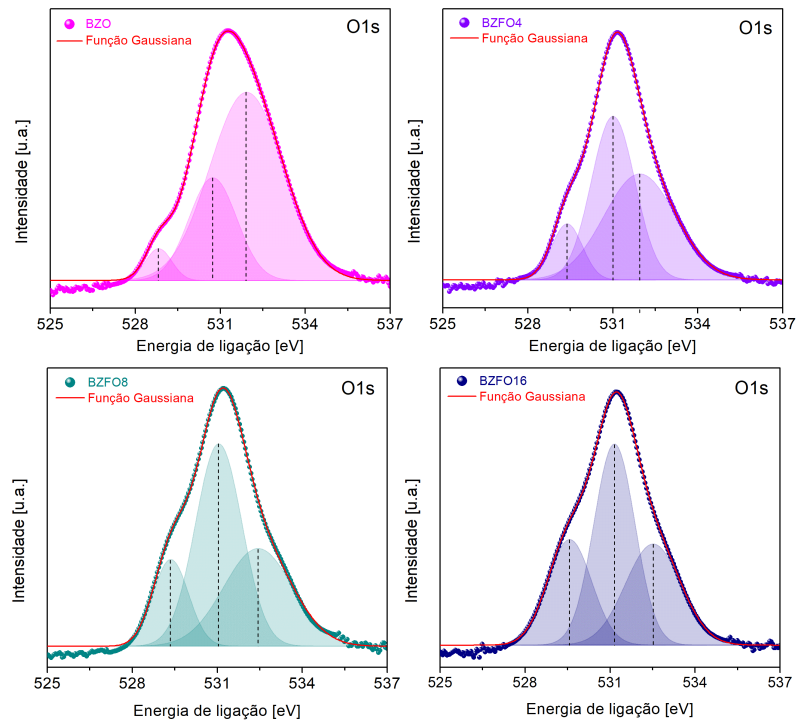


Figura 16 – Resultado de XPS na borda do Oxigênio.  
Fonte: Própria autora.

De maneira geral, é evidente que a presença de Fe induziu uma maior desorganização na estrutura da rede, uma vez que houve um aumento na quantidade de defeitos relacionados

às vacâncias de oxigênio. Essa observação é congruente com a necessidade de compensação de carga devido à substituição do  $Zr^{4+}$  pelo Fe em um estado de valência mais baixo (WANG et al., 2017). Essas imperfeições na estrutura também desempenham um papel crucial na diminuição da largura da banda proibida (THOMAS et al., 2022).

### 5.1.6 Fotoluminescência

A partir da análise da Figura 17, foi possível observar que, à medida que a concentração de ferro aumenta, a emissão fotoluminescente diminui de forma abrupta, chegando a desaparecer completamente na amostra com 4% de ferro.

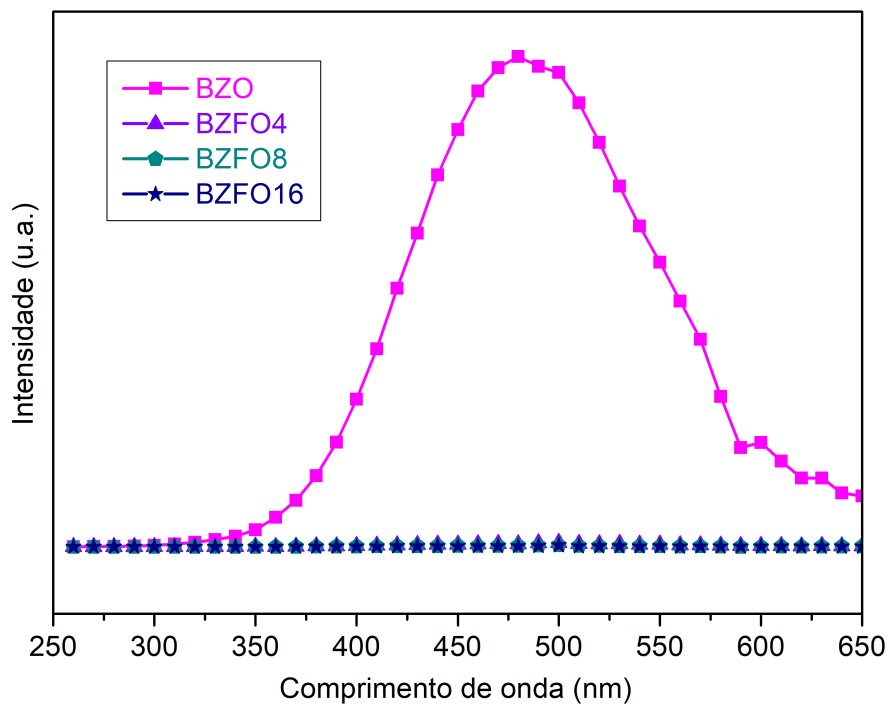


Figura 17 – Espectro de fotoluminescência das amostras.  
Fonte: Própria autora.

Através da análise dos espectros luminescentes, verificou-se que somente a amostra sem presença de ferro em sua composição apresentou propriedades luminescentes. Apesar do BZO ter um *band gap* consideravelmente alto, a resposta fotoluminescente observada, com pico principal em 480 nm, é um fenômeno característico de um processo de relaxamento presente em sistemas com níveis energéticos intermediários (TEIXEIRA et al., 2017; FERNANDES et al., 2023). Além disso, pesquisas indicam que esse fenômeno está fortemente relacionado a uma desordem estrutural, mais especificamente a defeitos do tipo vacâncias de oxigênio (BORJA-URBY et al., 2011; CAVALCANTE et al., 2008; BUTT et

al., 2017). Entretanto a fotoluminescência é decorrente de um “ajuste fino” entre desordem cristalina e periodicidade do material. Logo, compostos com níveis de desordem acentuados podem perder sua emissão fotoluminescente (FASSBENDER, 2015).

Assim, a dopagem de íons pode potencializar ou prejudicar os efeitos fotoluminescentes. Nesse estudo, a adição de ferro resultou em um aumento na absorção de luz na faixa infravermelho-visível devido à redução do *band gap*. No entanto, como mencionado anteriormente, essa dopagem também causou uma desordem intensificada na rede cristalina, levando a um aumento no número de defeitos. Esses podem atuar como centros de recombinação não radiativa, dissipando a energia de forma não luminosa. Assim, embora a presença de defeitos estruturais possa favorecer a luminescência quando níveis energéticos intermediários são formados, ela também pode suprimir o fenômeno óptico através dos processos de recombinação, como mencionado anteriormente.

Ainda, existe uma interação forte entre os íons de Fe e as hidroxilas. Nesse sistema, o radical captura o elétron do par elétron-lacuna, impedindo a recombinação radiativa, e dessa maneira, também inibindo a fotoluminescência (XU et al., 2018; WANG et al., 2021; WU et al., 2022). Outro ponto de extrema importância é que essas interações são facilitadas com o aumento na proporção de Fe, visto que as alterações estruturais favorecem a aproximação entre íons, facilitando a relaxação intermolecular (XU et al., 2018; WANG et al., 2021; WU et al., 2022).

### 5.1.7 Medidas fotocatalíticas

A atividade catalítica foi investigada por meio da análise da variação na concentração do corante RhB ao longo do tempo do experimento. A Figura 18 exibe essa variação, onde  $C_0$  representa a concentração inicial de RhB e  $C$  representa a concentração do corante em um tempo específico. Essas observações permitem avaliar a atividade fotocatalítica das amostras.

Ainda, na Figura 18, foi observada a atividade fotocatalítica da amostra BZO que, apesar dessa ter um *band gap* considerado alto para esse tipo de processo. Isso pode ser atribuído a diversos fatores: primeiro, a presença de grupos -OH na superfície das partículas atua como agentes oxidantes fortes, aumentando a capacidade de reações de oxidação (THOMAS et al., 2022). Além disso, a existência de níveis intermediários retarda a recombinação do par elétron/buraco e favorece a fotocatálise (FERNANDES et al., 2023). Essas características ainda são atenuadas pela presença das vacâncias de oxigênio, que aumentam a separação e mobilidade de cargas fotoinduzidas (LI et al., 2022; CHEN et al., 2019). Por fim, o íon de zircônio no estado redox também contribui para aumentar as reações de oxidação (THOMAS et al., 2022). Quanto as amostras com o dopante, como o esperado a partir dos resultados acima, a incorporação de íons de ferro (Fe) na estrutura do BZO mostrou-se altamente prejudicial para a fotodegradação do RhB. Apesar da

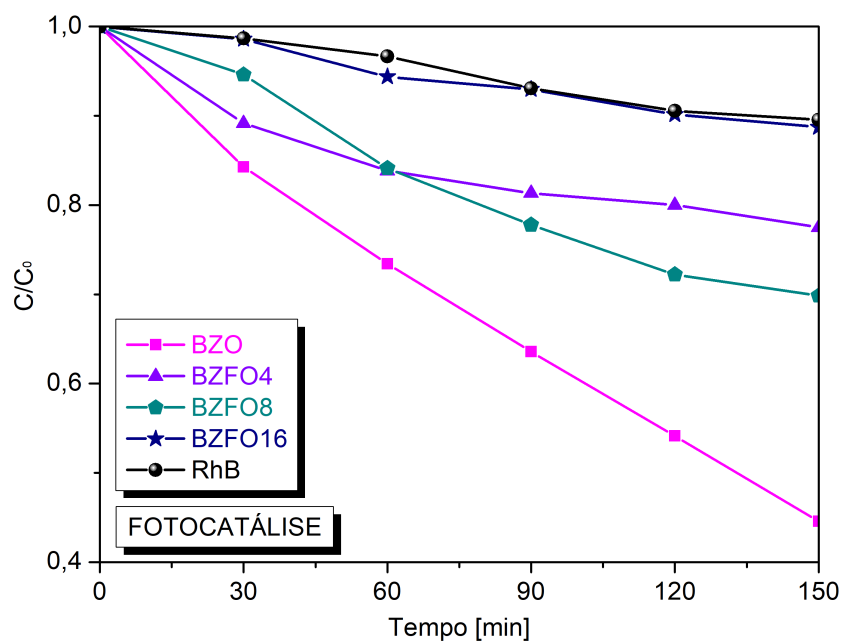


Figura 18 – Resposta fotocatalítica das amostras.  
Fonte: Própria autora.

significativa diminuição no valor do *band gap*, o que torna o semicondutor menos energético para a ativação, a modificação dos potenciais da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC) não se mostrou favorável para essa aplicação específica.

## 6 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nesta pesquisa, investigamos a dopagem do zirconato de bário com ferro (Fe) usando a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Obtivemos amostras dopadas e/ou em solução sólida com diferentes teores de Fe e analisamos seu impacto nas propriedades do material. Embora a dopagem de Fe não tenha alterado a fase cristalina do BZO, que permaneceu cúbica, observamos modificações significativas em suas propriedades. O aumento de concentração de Fe nos compostos resultou em uma redução do *band gap*, tornando o material mais condutor. No entanto, a presença de Fe também afetou negativamente a luminescência do material, devido à recombinação não radiativa causada pela interação entre Fe e os sítios de oxigênio.

Além disso, constatamos que o material dopado com Fe apresentou menor eficácia na atividade fotocatalítica em comparação com o BZO puro na degradação do corante RhB. O BZO puro demonstrou um desempenho superior, com uma taxa de degradação de aproximadamente 55 em 150 minutos. Esses resultados evidenciam a influência da dopagem de Fe nas propriedades eletrônicas, ópticas e fotocatalíticas do zirconato de bário. A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas se mostrou eficiente na obtenção desses compostos, mantendo algumas propriedades enquanto alterava outras, como a diminuição do *band gap* do material.

Compreender esses efeitos é fundamental para o desenvolvimento de materiais com propriedades controladas para aplicações específicas, como dispositivos optoeletrônicos e fotocatalisadores. Esta pesquisa contribui para o conhecimento sobre os efeitos da dopagem de Fe no zirconato de bário, destacando a importância de considerar os impactos nas propriedades do material para futuras aplicações.

# REFERÊNCIAS

- NOSSOL, A. et al. Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito tio 2/óxido de. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 39, p. 686–690, 2016.
- RODRIGUES, M. F. Estudo da dopagem de GO em TiO<sub>2</sub> para aplicação em células solares de terceira geração. *Dissertação de mestrado. Universidade Presbiteriana Mackenzie*, 2020.
- WANG, W.; TADÉ, M. O.; SHAO, Z. Research progress of perovskite materials in photocatalysis-and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 15, p. 5371–5408, 2015.
- ABBAS, S. M. Alay-e et al. Density functional theory evaluation of ceramics suitable for hybrid advanced oxidation processes: a case study for ce4+-doped bazro3. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 10, p. 6044–6053, 2019.
- MENG, J. BaZrO<sub>3</sub> hollow nanostructure with Fe (III) doping for photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 43, n. 19, p. 9224–9232, 2018.
- HOSSAIN, L.; SARKER, S. K.; KHAN, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in bangladesh. *Environmental Development*, Elsevier, v. 26, p. 23–33, 2018.
- FERREIRA-LEITAO, V. et al. Biomass residues in brazil: availability and potential uses. *Waste and Biomass Valorization*, Springer, v. 1, p. 65–76, 2010.
- MONDAL, P.; BAKSI, S.; BOSE, D. Study of environmental issues in textile industries and recent wastewater treatment technology. *World Scientific News*, Przedsiębiorstwo Wydawnictw Naukowych Darwin/Scientific Publishing House DARWIN, v. 61, n. 2, p. 98–109, 2017.
- AIP PUBLISHING LLC. BHADALA, Falguni et al. Dielectric and transport properties of CaTiO<sub>3</sub>. *AIP Conference Proceedings - AIP Publishing LLC*, v. 1953, n. 1, p. 050028, 2018.
- CHOUHAN, L. et al. Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 49, n. 10, p. 2869–2885, 2020.
- ROTH, R. S. Classification of perovskite and other abo3-type compounds. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, v. 58, n. 2, p. 75, 1957.
- NAVROTSKY, A.; WEIDNER, D. J. Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, v. 45, 1989.
- GAZDA, M. et al. Perovskites in solid oxide fuel cells. In: *Environmental Degradation of Engineering Materials Materials Engineering and Technologies*. [S.l.]: Trans Tech Publications Ltd, 2012. (Solid State Phenomena, v. 183), p. 65–70.



- RACKHAM, J. Optical and structural characterisation of barium zirconate-titanate thin films. *Tese de doutorado. Department of Materials, Imperial College London*, 2019.
- GALASSO, F. S. In: GALASSO, F. S. (Ed.). *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*. [S.l.]: Pergamon, 1969, (International Series of Monographs in Solid State Physics). p. 1–2.
- GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, v. 14, n. 21, p. 477–485, May 1926.
- OLIVEIRA, M. A. . Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO<sub>3</sub> modificadas com Sm<sup>3+</sup>. *Dissertação de mestrado. Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia*, 2012.
- LI, L. et al. A Potential Sn-Based Hybrid Perovskite Ferroelectric Semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 142, n. 3, p. 1159–1163, 2020.
- YIN, Y. et al. Fabrication, characterization and n-propanol sensing properties of perovskite-type ZnSnO<sub>3</sub> nanospheres based gas sensor. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 509, p. 145335, 2020.
- HAN, J. S. et al. Lead-free all-inorganic cesium tin iodide perovskite for filamentary and interface-type resistive switching toward environment-friendly and temperature-tolerant nonvolatile memories. *Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 8, p. 8155–8163, 2019.
- PARKER, L. H.; TASCH, A. F. Ferroelectric materials for 64 mb and 256 mb drams. *IEEE Circuits and Devices Magazine*, v. 6, n. 1, p. 17–26, 1990.
- LILGE, T. S. et al. LILGE, Tatiane Strelow et al. Increase of Voc using heterojunctions of BaTiO<sub>3</sub> without sensitization. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 4, p. 4907–4913, 2020.
- MILANEZ, J. Estrutura e propriedade luminescente da solução sólida de titanato de chumbo, estrôncio e cálcio. *Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos*, 2008.
- PARIDA, S. et al. Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of bazo3. *Ceramics International*, Elsevier, v. 38, n. 3, p. 2129–2138, 2012.
- BABU, A. et al. Highly dense bazo3 formed at a low ph= 1 by citrate-nitrate sol-gel auto-combustion synthesis. *Available at SSRN 4110884*.
- CHARRIER-COUGOULIC, I.; PAGNIER, T.; LUCAZEAU, G. Raman spectroscopy of perovskite-type baxzrx1-xo3 (0 < x < 1). *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 142, n. 1, p. 220–227, 1999.
- LANDÍNEZ-TÉLLEZ, D. A.; ROA-ROJAS, J.; PEÑA-RODRÍGUEZ, G. Structural and magnetic properties of yba2cu3o7/bazo3 composites. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 16, p. 1002–1005, 2013.
- TAO, S.; IRVINE, J. T. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO<sub>3</sub> sintered at 1325 deg. C. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, n. 12, 2007.

ZEBA, I. et al. Effect of anomalous behavior of be-doping on structural stability, bandgap and optical properties in comparison with mg-doped bazro3 perovskite: insights from dft calculations. *Optical and Quantum Electronics*, v. 52, n. 5, p. 234, Apr 2020.

ROBERTSON, J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, v. 18, n. 3, p. 1785–1791, 2000.

CAVALCANTE, L. et al. Intense violet–blue photoluminescence in bazro3 powders: A theoretical and experimental investigation of structural order–disorder. *Optics Communications*, Elsevier, v. 281, n. 14, p. 3715–3720, 2008.

FASSBENDER, R. U. et al. Fingerprints of short-range and long-range structure in bazr1xhfxo3 solid solutions: An experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 17, p. 11341–11349, 2015.

TAGLIERI, G. et al. Synthesis by the citrate route and characterisation of bazro3, a high tech ceramic oxide: preliminary results. *International Journal of Inorganic Materials*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 103–110, 1999.

YAMANAKA, S. et al. Thermophysical properties of bazro3 and baceo3. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 359, n. 1, p. 109–113, 2003.

LIANG, R.; BONN, D. A.; HARDY, W. N. Growth of high quality YBCO single crystals using BaZrO<sub>3</sub> crucibles. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 304, n. 1-2, p. 105–111, 1998.

VIVIANI, M. et al. Barium perovskites as humidity sensing materials. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 21, n. 10-11, p. 1981–1984, 2001.

REANEY, I. M.; IDDLES, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 89, n. 7, p. 2063–2072, 2006.

FASSBENDER, R. U. Desenvolvimento de Compósitos Luminescentes a partir de Mesocristais de BaZrHfO<sub>3</sub> e Poliamida 6. *Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Física. Universidade Federal de Pelotas*, 2015.

MA, X. et al. Violet blue long-lasting phosphorescence properties of mg-doped bazro3 and its ability to assist photocatalysis. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 580, p. 564–569, 2013.

BORJA-URBY, R. et al. Structural study, photoluminescence, and photocatalytic activity of semiconducting bazro3: Bi nanocrystals. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 176, n. 17, p. 1382–1387, 2011.

RAJENDRAN, S. et al. Tri-doped baceo3–bazro3 as a chemically stable electrolyte with high proton-conductivity for intermediate temperature solid oxide electrolysis cells (soecs). *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 12, n. 34, p. 38275–38284, 2020.

XU, X.; TAO, S.; IRVINE, J. TS. Proton conductivity of potassium doped barium zirconates. *Journal of Solid state Chemistry*, Elsevier, v. 183, n. 1, p. 93–98, 2010.

- KANG, S. G.; SHOLL, D. S. First-principles investigation of chemical stability and proton conductivity of M-doped BaZrO<sub>3</sub> (M= K, Rb, and Cs). *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 100, n. 7, p. 2997–3003, 2017.
- SUN, W.; LIU, M.; LIU, W. Chemically stable yttrium and tin co-doped barium zirconate electrolyte for next generation high performance proton-conducting solid oxide fuel cells. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 3, n. 8, p. 1041–1050, 2013.
- BI, L. et al. Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell. *international journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 34, n. 5, p. 2421–2425, 2009.
- CHOU, X. et al. Dielectric properties and relaxor behavior of rare-earth (la, sm, eu, dy, y) substituted barium zirconium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 102, n. 8, p. 084106, 2007.
- BUTT, S. H. et al. Influence of er doping on the structural, optical and luminescence properties of pulsed laser deposited er: Bazro3 thin films. *Ceramics International*, Elsevier, v. 43, n. 15, p. 12162–12166, 2017.
- KUNTI, A. K. et al. Structural and luminescence properties of laser assisted eu<sup>3+</sup> doped bazro3 thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 801, p. 99–111, 2019.
- UTHAYAKUMAR, A. et al. The rare earth dopant (la, gd, sm & y) modulated grain boundary energy barrier suppression in bazro3-baceo3 solid solution. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 864, p. 158098, 2021.
- NEAGU, D. et al. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution. *Nature Communications*, v. 6, n. 1, p. 8120, 2015.
- LAI, K.-Y.; MANTHIRAM, A. Evolution of exsolved nanoparticles on a perovskite oxide surface during a redox process. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, v. 30, n. 8, p. 2838–2847, Apr 2018. ISSN 0897-4756. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01029>>>.
- KHIRADE, P. P. et al. Structural, electrical and dielectrical property investigations of fe-doped bazro 3 nanoceramics. *Journal of Electronic Materials*, Springer, v. 45, p. 3227–3235, 2016.
- WATANABE, R.; SAITO, Y.; FUKUHARA, C. Enhancement of ethylbenzene dehydrogenation of perovskite-type BaZrO<sub>3</sub> catalyst by a small amount of Fe substitution in the B-site. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier, v. 404, p. 57–64, 2015.
- DONG, F. et al. La-doped bafeo 3- δ perovskite as a cobalt-free oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells with oxygen-ion conducting electrolyte. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 30, p. 15071–15079, 2012.
- CORONADO, J. A historical introduction to photocatalysis. *Green Energy and Technology*, v. 71, p. 1–4, 05 2013.
- SERPONE, N. et al. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: A brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. *Photochemical photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, v. 11, p. 1121–50, 04 2012.

- LACOMBE, S.; KELLER, N. *Photocatalysis: Fundamentals and applications in JEP 2011*. [S.l.]: Springer, 2012. 3651–3654 p.
- LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano energy*, Elsevier, v. 2, n. 5, p. 1031–1045, 2013.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Transparent thin-film tio<sub>2</sub> photocatalysts with high activity. *Nature (London)*, v. 238, p. 37–40, 1972.
- PINTO, R. B. Semicondutores de precursores lamelares: síntese, caracterização e atividade fotocatalítica. *Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná*, 2017.
- KANHERE, P.; CHEN, Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*, MDPI, v. 19, n. 12, p. 19995–20022, 2014.
- MACHADO, A. E. H. et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. *Solar radiation*, IntechOpen, v. 19, p. 339–378, 2012.
- NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 21, p. 69–72, 1998.
- YAQOOB, A. A. et al. Advances and challenges in developing efficient graphene oxide-based zno photocatalysts for dye photo-oxidation. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 10, n. 5, p. 932, 2020.
- HITAM, C. N.; JALIL, A. A. A review on exploration of fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub> photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of environmental management*, Elsevier, v. 258, p. 110050, 2020.
- ALDEEN, E. S. et al. Altered zirconium dioxide based photocatalyst for enhancement of organic pollutants degradation: A review. *Chemosphere*, Elsevier, p. 135349, 2022.
- NGUYEN, V.-H. et al. Perovskite oxide-based photocatalysts for solar-driven hydrogen production: Progress and perspectives. *Solar Energy*, Elsevier, v. 211, p. 584–599, 2020.
- ZHOU, C. et al. Recent advances in niobium-based semiconductors for solar hydrogen production. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 419, p. 213399, 2020.
- AVCIOĞLU, C. et al. Solar hydrogen generation using niobium-based photocatalysts: design strategies, progress, and challenges. *Materials Today Energy*, Elsevier, v. 24, p. 100936, 2022.
- KAYATHIRI, C. et al. Green synthesis of environmentally benign bazro<sub>3</sub> perovskite using plectranthus amboinicus and ocimum sanctum leaf extracts and comparison on their photocatalytic, magnetic and antimicrobial properties. *Brazilian Journal of Physics*, Springer, v. 52, n. 4, p. 1–9, 2022.
- CHEN, T. et al. One-step synthesis of hollow bazro<sub>3</sub> nanocrystals with oxygen vacancies for photocatalytic hydrogen evolution from pure water. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 780, p. 498–503, 2019.
- PRASTOMO, N. et al. High surface area bazro<sub>3</sub> photocatalyst prepared by base-hot-water treatment. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 31, n. 14, p. 2699–2705, 2011.

- YUAN, Y. et al. Synthesis and photocatalytic characterization of a new photocatalyst bazro3. *International journal of hydrogen energy*, Elsevier, v. 33, n. 21, p. 5941–5946, 2008.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 17, n. 10, p. 628–631, 1983.
- MARINHO, B. A. et al. Tio 2 and zno mediated photocatalytic degradation of e2 and ee2 estrogens. *Photochemical & Photobiological Sciences*, Springer, v. 12, p. 678–683, 2013.
- RING, T. A. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. [S.l.]: Elsevier, 1996.
- ZHANG, L. et al. Synthesis of bf-pt perovskite powders by high-energy ball milling. *Materials Letters*, Elsevier, v. 61, n. 4-5, p. 1130–1133, 2007.
- YIN, S.; CHEN, D.; TANG, W. Combustion synthesis and luminescent properties of catio3: Pr, al persistent phosphors. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 441, n. 1-2, p. 327–331, 2007.
- ANDRADE, V. M. et al. Magnetic and magnetocaloric properties of la0.6ca0.4mno3 tunable by particle size and dimensionality. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 102, p. 49–55, 2016.
- KWAK, B. et al. Metalorganic chemical vapor deposition of batio3 thin films. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 69, n. 2, p. 767–772, 1991.
- MOREIRA, M. L. et al. Structural and optical properties of catio3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 57, n. 17, p. 5174–5185, 2009.
- KUMAR, D. et al. Synthesis techniques and applications of perovskite materials. In: TIAN, H. (Ed.). *Perovskite Materials, Devices and Integration*. Rijeka: IntechOpen, 2020. cap. 3.
- KIM, D. et al. Percolation conductivity in bazro3–bafeo3 solid solutions. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 262, p. 875–878, 2014.
- KIM, D.; LEE, D.; JOO, J. H. Effect of y-doping on the phase relation and electrical properties of fe-doped bazro3. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 38, n. 2, p. 535–542, 2018.
- KHIRADE, P. P. et al. Room temperature ferromagnetism and photoluminescence of multifunctional fe doped bazro3 nanoceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 691, p. 287–298, 2017.
- KIM, D. Y. et al. Defect chemistry and electrochemical properties of bazro3 heavily doped with fe. *ECS Transactions*, IOP Publishing, v. 45, n. 1, p. 161, 2012.
- LIU, B.; ZENG, H. C. Hydrothermal synthesis of zno nanorods in the diameter regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 125, n. 15, p. 4430–4431, 2003.

- NIU, M. et al. Hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalysis of  $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  semiconductor nanoheterostructures. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 2, p. 681–688, 2010.
- HONGO, K. et al. Stabilization mechanism of the tetragonal structure in a hydrothermally synthesized  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystal. *Inorganic chemistry*, ACS Publications, v. 57, n. 9, p. 5413–5419, 2018.
- ABIRAMI, R. et al. Hydrothermal synthesis of pure  $\text{PbTiO}_3$  and silver doped  $\text{PbTiO}_3$  perovskite nanoparticles for enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*, Elsevier, v. 279, p. 128507, 2020.
- WANG, J. et al. Hydrothermal synthesized  $\text{AgNbO}_3$  powders: Leading to greatly improved electric breakdown strength in ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 40, n. 15, p. 5589–5596, 2020.
- MA, R.; BANDO, Y.; SASAKI, T. Directly rolling nanosheets into nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 7, p. 2115–2119, 2004.
- YANQING, Z. et al. Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. *Journal of materials Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 5, p. 1547–1551, 2001.
- OLIVEIRA, A. L. M. d. Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico. *Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba*, 2009.
- MOREIRA, M. L. et al. A description of the formation and growth processes of  $\text{CaTiO}_3$  mesocrystals: a joint experimental and theoretical approach. *Molecular Systems Design & Engineering*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 7, p. 1255–1266, 2020.
- SOLOMON, G. et al. Microwave-assisted vs. conventional hydrothermal synthesis of  $\text{MoS}_2$  nanosheets: Application towards hydrogen evolution reaction. *Crystals*, MDPI, v. 10, n. 11, p. 1040, 2020.
- KSHETRI, Y. K. et al. Microwave hydrothermal synthesis and upconversion properties of  $\text{BiVO}_4$  nanoparticles. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 31, n. 24, p. 244001, 2020.
- KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992.
- ZHAO, J. et al. Microwave hydrothermal synthesis of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  nanocomposites and their enhanced photoelectrochemical properties. *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 166, n. 5, p. H3074–H3083, 2019.
- LU, C.-H. et al. Microwave-assisted solvothermal synthesis and electrochemical characterizations of ternary perovskite  $\text{NiTiO}_3$  anode materials for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 15, p. 19517–19521, 2019.
- BENDER, T. W.; ARCARO, S.; VENTURINI, J. Microwave-synthesized  $\text{KNbO}_3$  perovskites: photocatalytic pathway on the degradation of rhodamine b. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 18, p. 24137–24145, 2019.

- MACEDO, W. C. et al. Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{CaZrO}_3$  red-emitting phosphors synthesized via microwave-assisted hydrothermal method. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 24, p. 100966, 2020.
- DEUS, R. et al. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline  $\text{CeO}_2$  nanospheres by the microwave-hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 550, p. 245–251, 2013.
- MOREIRA, M. L. et al. On the reversed crystal growth of  $\text{BaZrO}_3$  decaoctahedron: shape evolution and mechanism. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 19, p. 5818–5824, 2011.
- AZÁROFF, L. V. *X-ray Diffraction*. [S.l.]: McGraw-Hill Companies, 1974.
- LIMA, S. C. Estudo da técnica de difração de raios x. *Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Física, Universidade Estadual de Feira de Santana*, 2006.
- COLLET, B. M. Scanning electron microscopy: A review and report of research in wood science. *Wood and Fiber Science*, v. 2, n. 2, p. 113–133, 1970.
- KORTÜM, G.; BRAUN, W.; HERZOG, G. Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 2, n. 7, p. 333–341, 1963.
- SCHEFFER, F. R. Nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ : síntese, caracterização e aplicação. *Trabalho de conclusão de curso*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011. 2011.
- LONG, D. A. Raman spectroscopy. *New York*, p. 1–12, 1977.
- SUETAKA, W. Surface infrared and Raman spectroscopy: methods and applications. *Springer Science & Business Media*, v. 3, 2013.
- ANDRADE, J. D. X-ray photoelectron spectroscopy (xps). *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers: Volume 1 Surface Chemistry and Physics*, Springer, p. 105–195, 1985.
- RIBEIRO, E. S. et al. Princípios básicos de xas e xps. *Revista Chemkeys*, n. 2, p. 1–23, 2003.
- RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 34, 2012.
- FASSBENDER, R. U. et al. Correlation between local structure and electronic properties of  $\text{BaZrO}_3$ : Tbyb optical ceramics. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier, v. 251, p. 147106, 2021.
- KARAN, N. et al. Raman spectral studies of  $\text{Zr}^{4+}$ -rich  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (0.5 x 1.00) phase diagram. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, Wiley Online Library, v. 40, n. 4, p. 370–375, 2009.

MOURÃO, H. A. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 32, p. 2181–2190, 2009.

YU, J.; ZHAO, X.; ZHAO, Q. Effect of surface structure on photocatalytic activity of tio<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Thin solid films*, Elsevier, v. 379, n. 1-2, p. 7–14, 2000.

MACARIO, L. R. et al. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of bazro 3 microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 11, p. 3612–3619, 2010.

PATRA, A. S.; GOGOI, G.; QURESHI, M. Ordered–disordered bazro3-  $\delta$  hollow nanosphere/carbon dot hybrid nanocomposite: A new visible-light-driven efficient composite photocatalyst for hydrogen production and dye degradation. *ACS omega*, ACS Publications, v. 3, n. 9, p. 10980–10991, 2018.

ZHANG, H. et al. Preparation of ce<sup>4+</sup>-doped bazro3 by hydrothermal method and application in dual-frequent sonocatalytic degradation of norfloxacin in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, Elsevier, v. 42, p. 356–367, 2018.

YANG, Y.; ZHENG, W.; ZHAO, L. Bazro3/au and bazro3/au-pd hetero-structures: The characteristics and mechanism for their photocatalytic performance. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 17, p. 23808–23814, 2019.

LI, L. et al. Low-content barium doping induces two-phase coexistence in nanbo3 to enhance the piezo–photocatalytic activity. *Ceramics International*, Elsevier, v. 48, n. 24, p. 36908–36916, 2022.

LI, H.-b. et al. Hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of hierarchical flower-like fe-doped bivo<sub>4</sub>. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Elsevier, v. 27, n. 4, p. 868–875, 2017.

WANG, Q. et al. Solvothermal preparation of fe-doped tio<sub>2</sub> nanotube arrays for enhancement in visible light induced photoelectrochemical performance. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 690, p. 139–144, 2017.

THOMAS, J. et al. Bazro3 based non enzymatic single component single step ceramic electrochemical sensor for the picomolar detection of dopamine. *Ceramics International*, Elsevier, v. 48, n. 5, p. 7168–7182, 2022.

TEIXEIRA, G. F. et al. Unveiling the correlation between structural order–disorder character and photoluminescence emissions of nanbo 3. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 30, p. 4378–4392, 2017.

FERNANDES, D. et al. Fast synthesis of nanbo3 nanoparticles with high photocatalytic activity for degradation of organic dyes. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 106, n. 1, p. 399–409, 2023.

XU, H. et al. An-oh group functionalized mof for ratiometric fe<sup>3+</sup> sensing. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 258, p. 441–446, 2018.



WANG, H. et al. Metal-organic framework as a multi-component sensor for detection of  $\text{Fe}^{3+}$ , ascorbic acid and acid phosphatase. *Chinese Chemical Letters*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 198–202, 2021.

WU, L. et al. Sensitive fluorescence detection for hydrogen peroxide and glucose using biomass carbon dots: Dual-quenching mechanism insight. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 638, p. 128330, 2022.