

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DIEGO ALVES PEIXOTO

**EFEITO DOS ÍONS Fe^{3+} NA ESTRUTURA DE PEROVSKITAS
À BASE DE TITÂNIO OBTIDAS VIA MÉTODO
HIDROTÉRMICO DE MICRO-ONDAS**

Uberlândia-MG
2021

DIEGO ALVES PEIXOTO

**EFEITO DOS ÍONS Fe^{3+} NA ESTRUTURA DE PEROVSKITAS
À BASE DE TITÂNIO OBTIDAS VIA MÉTODO
HIDROTÉRMICO DE MICRO-ONDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Cristina de Lima

Uberlândia-MG
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P379e
2021 Peixoto, Diego Alves, 1993-
Efeito dos íons Fe^{3+} na estrutura de perovskitas à base de titânio obtidas via método hidrotérmico de micro-ondas [recurso eletrônico] / Diego Alves Peixoto. - 2021.

Orientadora: Renata Cristina de Lima.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.5586>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Lima, Renata Cristina de, 1976-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 52

Glória Aparecida
Bibliotecária - CRB-6/2047



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 328, PPGQUI				
Data:	Vinte e sete de agosto de dois mil e vinte e um	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:35
Matrícula do Discente:	11912QMI004				
Nome do Discente:	Diego Alves Peixoto				
Título do Trabalho:	Efeito dos íons Fe^{3+} na estrutura de perovskitas à base de titânio obtidas via método hidrotérmico de micro-ondas				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Preparação de nanomateriais com elevada atividade fotocatalítica				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Google Meet, link <http://meet.google.com/ugf-zafq-jqc>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Mario Godinho Junior, da Universidade Federal de Goiás; Jefferson Luis Ferrari, da Universidade Federal de Uberlândia e Renata Cristina de Lima, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Dra. Renata Cristina de Lima, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Renata Cristina de Lima, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/08/2021, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/08/2021, às 17:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mário Godinho Junior, Usuário Externo**, em 27/08/2021, às 17:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2963764** e o código CRC **D1F843AB**.

Referência: Processo nº 23117.052694/2021-91

SEI nº 2963764

Dedico esse trabalho aos meus pais que sempre me apoiaram.

“Você deve aproveitar os pequenos desvios ao máximo. Porque é aí que você encontrará as coisas importantes que você quer”
Yoshihiro Togashi.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Sidnei e Angela pelo apoio e carinho durante todos esses anos.

À Profa. Dra. Renata Cristina de Lima pela orientação, pelos conselhos, amizade e pela confiança depositada em mim.

Aos meus amigos do Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GQMIN) pelos conhecimentos compartilhados, pelas conversas descontraídas e pelos vários momentos de risada.

À Universidade Federal de Uberlândia (UFU), ao Instituto de Química (IQUFU) e aos demais técnicos, pelo apoio e oportunidade de realizar este curso de pós graduação.

Aos órgãos de fomento, FAPEMIG e CNPq, pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT).

À Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

No presente trabalho, foram obtidas nanoestruturas das perovskitas de titanato de bário (BaTiO_3) e titanato de estrôncio (SrTiO_3) puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} pelo método hidrotérmico de micro-ondas. Os materiais foram obtidos à 140 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} durante 8 min. Os resultados de difração de raios X (DRX) indicaram a formação da estrutura do tipo tetragonal para as amostras de BaTiO_3 e cúbica para as amostras de SrTiO_3 . A presença de íons Fe^{3+} causou perturbações estruturais a longo alcance na rede cristalina dos materiais devido a substituição dos íons Ti^{4+} pelos íons Fe^{3+} . Os modos ativos no Raman que caracterizam as estruturas tetragonal e cúbica do BaTiO_3 e do SrTiO_3 , respectivamente, foram observados. Os espectros Raman também revelaram distorções locais geradas pela adição dos íons Fe^{3+} nas estruturas destes materiais. Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis) revelaram bandas de transição *d-d* pouco intensas dos íons Fe^{3+} devido à baixa concentração destes íons na rede dos titanatos. A partir desses espectros foi possível calcular os valores de energia de *band gap* para as amostras. Os valores obtidos foram relativamente menores para as amostras dopadas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram a influência do íon dopante na morfologia das partículas formadas. As amostras de BaTiO_3 se mostraram constituídas de partículas pequenas e aglomeradas, sendo que as amostras dopadas com íons Fe^{3+} apresentaram partículas maiores, com morfologia arredondada. As amostras de SrTiO_3 apresentaram partículas em forma de cubos com tamanho variando entre 200 e 600 nm. As amostras dopadas apresentaram partículas menores que a amostra pura de SrTiO_3 . Os espectros obtidos por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) confirmaram a presença do elemento ferro nas amostras dopadas. A inserção dos íons Fe^{3+} na estrutura das amostras promoveu uma diminuição na intensidade da emissão fotoluminescente em comparação às amostras puras, sugerindo que a presença do dopante diminui a recombinação eletrônica nas estruturas dos titanatos.

Palavras chave: Titanato de bário. Titanato de estrôncio. Íons de metais de transição. Nanoestruturas. Fotoluminescência.

ABSTRACT

In this work, pure, 2.0 and 4.0 mol% of Fe^{3+} doped nanostructures of barium titanate (BaTiO_3) and strontium titanate (SrTiO_3) perovskites were synthesized by hydrothermal microwave assisted method. The materials were obtained at 140 °C with a heating rate of 5 °C min^{-1} for 8 min. The X-ray diffraction results indicated the formation of the tetragonal structure for the BaTiO_3 and cubic for the SrTiO_3 . The presence of Fe^{3+} caused long-range disturbances at the crystalline grid of the materials due to substitution of Ti^{4+} and Fe^{3+} . The Raman active modes that characterize the tetragonal structure of BaTiO_3 and the cubic structure of SrTiO_3 were observed. Raman spectra also revealed local distortions generated by the addition of Fe^{3+} in the structures of these materials. UV-vis spectra revealed low intensity *d-d* transition bands of the Fe^{3+} due to the low concentration of these ions in the titanates lattice. From these spectra it was possible to calculate the band gap energy values for the samples. The values obtained were relatively lower for the doped samples. The images of scanning electron microscopy by field emission indicated the doping ion influence on the morphology of the formed particles. The BaTiO_3 samples were made up of small and agglomerated particles and the doped samples with Fe^{3+} showed larger particles with rounded morphology. The SrTiO_3 samples showed cube-shaped particles ranging in size from 200 to 600 nm. The doped samples had smaller particles than the pure SrTiO_3 sample. The spectra obtained by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) confirmed the presence of iron element in the doped samples. The insertion of Fe^{3+} promoted a decrease in the intensity of photoluminescent emission compared to the pure samples suggesting that the presence of dopant decreased the electron recombination in the titanates structures.

Keywords: Barium titanate. Strontium titanate. Transition metals ions. Nanostructures. Photoluminescence.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Nanomateriais	1
1.2. Óxidos de Perovskita	2
1.2.1. Titanato de Bário (BaTiO ₃).....	6
1.2.2. Titanato de Estrôncio (SrTiO ₃)	9
1.3. Adição de dopantes aos óxidos de perovskita.....	11
1.3.1. Íons Fe ³⁺ como modificadores da rede.....	14
1.4. Fotoluminescência	16
1.5. Métodos de síntese empregados na preparação de perovskitas	20
1.5.1. Reação de estado sólido	21
1.5.2. Método Pechini	21
1.5.3. Método sol-gel	22
1.5.4. Método hidrotérmico convencional	23
1.5.5. Método hidrotérmico de micro-ondas	24
2. OBJETIVOS.....	28
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
3.1. Reagentes	29
3.2. Síntese dos materiais.....	30
3.3. Técnicas de caracterização.....	32
3.3.1. Caracterização por difração de raios X (DRX).....	32
3.3.2. Caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman	34
3.3.3. Caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)	35
3.3.4. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)	35
3.4.5. Fotoluminescência.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Difração de raios X (DRX).....	36
4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman	48
4.3. Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-vis).....	51

4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)	55
4.5. Estudo das propriedades fotoluminescentes	60
5. CONCLUSÕES	63
6. PERSPECTIVAS	65
7. REFERÊNCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Elementos que podem ocupar os sítios da rede cristalina de uma perovskita de formula geral ABX_3 .	2
Figura 2. Estrutura ideal de uma perovskita ABO_3 . Os cátions A (azuis) ocupam os vértices da rede, os cátions B (verdes) ocupam os sítios intersticiais e os ânions O^{2-} (amarelos) ocupam as faces da rede.	3
Figura 3. Representação das quatro estruturas cristalinas do $BaTiO_3$.	8
Figura 4. Estrutura cúbica do $SrTiO_3$.	10
Figura 5. Valores das energias de band gap de alguns óxidos metálicos e as posições de suas respectivas bordas das bandas em relação ao nível de vácuo e ao eletrodo de hidrogênio normalizado (EHN).	12
Figura 6. Distribuição eletrônica dos estados de oxidação mais comuns do ferro e seus respectivos raios iônicos de acordo com os seus estados de spin.	15
Figura 7. Representação dos processos de excitação e decaimento durante o fenômeno da luminescência.	17
Figura 8. Espectro eletromagnético.	24
Figura 9. Processo de aquecimento hidrotérmico de micro-ondas.	26
Figura 10. (a) Sistema HM e (b) componentes e os acessórios do reator, onde [1] é parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento, [5] borracha para vedação, [6] fita veda-rosca e [7] ferramentas para vedação do reator.	29
Figura 11. Representação esquemática do processo de síntese para as amostras puras.	31
Figura 12. Representação esquemática do processo de síntese para as amostras dopadas.	32
Figura 13. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras de $BaTiO_3$ (a) pura e (b) dopada com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} .	37
Figura 14. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras de $SrTiO_3$ (a) pura e (b) dopada com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} .	39
Figura 15. Região ampliada do pico (110) nos difratogramas de raios X das amostras puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} de $BaTiO_3$ (a) e $SrTiO_3$ (b).	40
Figura 16. Difratomogramas resultantes dos dados obtidos pelo método de refinamento Rietveld para as amostras puras de $BaTiO_3$ (a) e $SrTiO_3$ (b).	44
Figura 17. Difratomogramas resultantes dos dados obtidos pelo método de refinamento Rietveld para as amostras dopadas com 2,0% e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} de $BaTiO_3$ (a-b) e $SrTiO_3$ (c-d).	44

Figura 18. Espectros de espalhamento Raman das amostras de BaTiO ₃ pura e dopada com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe ³⁺	48
Figura 19. Espectros de espalhamento Raman das amostras de SrTiO ₃ pura e dopada com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe ³⁺	50
Figura 20. Espectros de absorção na região do UV-vis para as amostras de BaTiO ₃ e SrTiO ₃ puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe ³⁺	52
Figura 21. Espectros de (F(R)hv) ² em função da energia (eV) das amostras puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe ³⁺ de BaTiO ₃ (a-c) e SrTiO ₃ (d-f).....	54
Figura 22. Imagens de MEV e espectros de EDX das amostras de BaTiO ₃ (a) pura, (b) dopada com 2,0% em mol de íons Fe ³⁺ e (c) dopada com 4,0% em mol de íons Fe ³⁺	56
Figura 23. Imagens de MEV e espectros de EDX das amostras de SrTiO ₃ (a) pura, (b) dopada com 2,0% em mol de íons Fe ³⁺ e (c) dopada com 4,0% em mol de íons Fe ³⁺	58
Figura 24. Histogramas das amostras de SrTiO ₃ (a) pura, (b) dopada com 2,0% em mol de íons Fe ³⁺ e (c) dopada com 4,0% em mol de íons Fe ³⁺	59
Figura 25. Espectros de emissão ($\lambda_{exc}=325$ nm) das amostras de BaTiO ₃ (a) e SrTiO ₃ (b) puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe ³⁺	60
Figura 26. Decomposição das bandas de emissão das amostras puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe ³⁺ de BaTiO ₃ (a-c) e SrTiO ₃ (d-f).	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de óxidos de perovskita do tipo ABO_3 e suas respectivas estruturas cristalinas e propriedades.....	5
Tabela 2. Reagentes utilizados nos processos de síntese das amostras de $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$...	29
Tabela 3. Valores dos raios iônicos e os números de coordenação (NC) dos cátions presentes nas estruturas dos materiais sintetizados neste trabalho, segundo a literatura.	41
Tabela 4. Fator de tolerância (t) calculado para as amostras de $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$	42
Tabela 5. Coeficientes de confiabilidade obtidos para cada amostra sintetizada.....	45
Tabela 6. Valores dos parâmetros de rede obtidos para as amostras de $BaTiO_3$ por meio do método Rietveld.....	45
Tabela 7. Valores dos parâmetros de rede obtidos para as amostras de $SrTiO_3$ por meio do método Rietveld.....	46
Tabela 8. Valores de largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (D) referentes ao pico (110) dos difratogramas das amostras $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$	47
Tabela 9. Valores de E_{gap} das amostras de $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$	54
Tabela 10. Valores de cada componente de emissão em porcentagem de área das curvas de decomposição das bandas de fotoluminescência das amostras de $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$	62

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

λ – Comprimento de onda

λ_{exc} – Comprimento de onda de excitação

Å – Ângstrom

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

D – Tamanho de cristalito calculado a partir da equação de Debye-Scherrer

DRX – Difração de raios X

EDX – Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia

E_{gap} – Energia de *band gap*

EHN – Eletrodo de hidrogênio normalizado

HM – Hidrotérmico de micro-ondas

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

UV-vis – Ultravioleta e visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nanomateriais

No decorrer do último século, o ramo da nanotecnologia vem se desenvolvendo consideravelmente, e hoje diversos tipos de pesquisa estão direta ou indiretamente relacionados à nanotecnologia (KOLAHALAM et al., 2019). A nanotecnologia compreende uma área de pesquisa que permite a produção de uma ampla classe de materiais cujas partículas possuem pelo menos uma dimensão inferior a 100 nanômetros (nm), conhecidos como nanomateriais (SALEH, 2020). O tamanho reduzido das partículas destes materiais pode resultar em novas propriedades físicas e químicas (físico-químicas) quando comparados com um material de tamanho microscópico com a mesma composição química. As propriedades ópticas, magnéticas, dielétricas e catalíticas dos nanomateriais dependem da forma e do tamanho de suas partículas (LOWRY et al., 2012, SALEH, 2020). Portanto, materiais de elevado interesse científico e tecnológico como óxidos semicondutores, cerâmicas, compósitos e polímeros podem ter suas propriedades moldadas ou modificadas, sem que ocorra alteração de sua composição química e/ou estrutura, somente pelo controle do tamanho e morfologia de suas partículas. Este controle pode ser realizado a partir do método utilizado para a síntese do material (ZARBIN, 2007).

Os nanomateriais exibem uma maior quantidade de defeitos estruturais e, por este motivo, tendem a apresentar propriedades que não são encontradas em escala micro ou macrométrica, particularmente, diversidade de cores, tolerância à temperatura, alterações na reatividade química e condutividade elétrica. Estas novas propriedades os tornam promissores em função de suas aplicações na fabricação de catalisadores, sensores, células solares, pigmentos entre outros (MAMALIS, 2007). Dentro desse contexto, encontram-se os materiais cerâmicos do tipo perovskita. Essa classe de estruturas compreende uma enorme variedade de compostos e acomoda a maioria dos íons metálicos da tabela periódica em um número significativo de diferentes ânions. Ainda que os óxidos e fluoretos com a estrutura perovskita sejam numerosos e interessantes, alguns outros compostos como os hidretos, oxifluoretos e oxinitretos também se cristalizam nessa estrutura (ZHANG; ZHANG; MA, 2014, MIAO et al., 2020).

Os óxidos de perovskita apareceram como uma classe significativa de materiais em razão de suas propriedades físicas e químicas, tais como propriedades pizeoelétricas, ferroelétricas e dielétricas, ganhando popularidade em uma riqueza de aplicações práticas em

dispositivos eletrônicos. O uso de perovskitas de alto desempenho em memórias, sensores, microeletrônica, atuadores piezoelétricos, sistemas de coleta e armazenamento de energia, processamento mecânico, conversores de energia ultrassônica, tal como dispositivos ópticos e outros relacionados têm ocupado o mercado de aplicações (GAO et al., 2020, SUN; ALONSO; BIAN, 2021). Dessa forma, os óxidos de perovskita formam um amplo campo de pesquisa em química de materiais.

1.2. Óxidos de Perovskita

As perovskitas apresentam uma estrutura que se origina do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) descrita pela primeira vez pelo mineralogista Gustave Rose em 1839 e foi chamada assim em homenagem a outro mineralogista que a caracterizou, Count Lev Aleksevich Von Perovskite. As perovskitas são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não metálicos e apresentam fórmula geral ABX_3 , sendo A e B cátions metálicos e X um elemento não metálico como o oxigênio (CHEN et al., 2015). Compostos com essa estrutura são amplamente encontrados na Terra e mais de 90% dos elementos metálicos da tabela periódica conseguem ser usados para formar uma estrutura do tipo perovskita (ARANDIYAN et al., 2018). Um modelo de tabela periódica destacando as possíveis combinações dos elementos para a formação de uma estrutura do tipo perovskita é apresentada na Figura 1.

Figura 1. Elementos que podem ocupar os sítios da rede cristalina de uma perovskita de fórmula geral ABX_3 .

O diagrama mostra a estrutura cristalina ABX₃ com íons A (verde), B (laranja) e X (vermelho) em posições específicas da rede. Abaixo, a tabela periódica é colorida para indicar a compatibilidade dos elementos:

ABX₃																																															
IA																	VIIIA																														
H																	He																														
IIA	Li	Be															III A	IV A	V A	VIA	VII A	Ne																									
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar																										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																																							
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

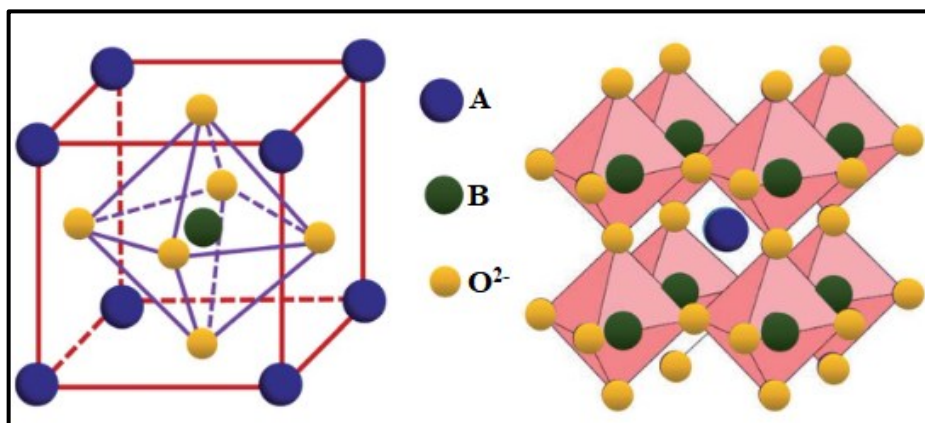
Fonte: Adaptado de (RONDINELLI; FENNIE, 2012).

A estrutura ideal de uma perovskita apresenta uma rede cristalina cúbica de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (Figura 2 a), no entanto, dependendo do tamanho dos raios iônicos e da eletronegatividade dos cátions A e B, distorções no octaedro BX_6 podem ocorrer, originando estruturas de menor simetria como ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclínica e fase triclínica. Na estrutura do cristal, os cátions B estão fortemente ligados a X, enquanto os cátions A têm interações relativamente mais fracas com o X. Essas interações podem ser alteradas dependendo dos tipos de cátions que ocupam os sítios da rede, produzindo assim as diferentes geometrias do cristal de perovskita (KANHERE; CHEN, 2014, GRABOWSKA, 2016).

Os óxidos de perovskita apresentam fórmula geral ABO_3 e geralmente nessa estrutura, o sítio A é ocupado por um cátion relativamente grande, um lantanídeo, um metal alcalino ou alcalino terroso, enquanto o sítio B é ocupado por um cátion menor, um elemento metálico com uma configuração eletrônica 3d, 4d e 5d. Na estrutura, os cátions A estão coordenados à 12 átomos de oxigênio, enquanto que os cátions B se encontram no centro de um octaedro, coordenados a 6 átomos de oxigênio (Figura 2 b) (TEJUCA; FIERRO; TASCÓN, 1989, SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015, ARANDIYAN et al., 2018).

Além dos raios iônicos, outra condição necessária para a formação de um óxido de perovskita é a eletroneutralidade, ou seja, a soma das cargas de A e B deve ser igual à carga total dos ânions de oxigênio. Isso pode ser obtido por meio da distribuição de carga da seguinte forma: $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ou $A^{3+}B^{3+}O_3$ (PEÑA; FIERRO, 2001).

Figura 2. Estrutura ideal de uma perovskita ABO_3 . Os cátions A (azuis) ocupam os vértices da rede, os cátions B (verdes) ocupam os sítios intersticiais e os ânions O^{2-} (amarelos) ocupam as faces da rede.



Fonte: Adaptado de (YI et al., 2019).

A quebra da simetria cúbica dos óxidos de perovskita pode resultar de vários fatores, sendo o primeiro os efeitos gerados pelos tamanhos dos íons. Para determinar o desvio da idealidade da estrutura cúbica, Goldschmidt desenvolveu uma equação que demonstra que as estruturas das perovskitas ocorrem quando a relação entre os raios dos íons metálicos envolvidos obedece ao fator de tolerância t , que deve apresentar um valor entre 0,76 e 1,13. O fator de tolerância é descrito pela equação (1) onde r_A é o raio atômico do cátion A, r_B é o raio atômico do cátion B e r_O é raio atômico do oxigênio (GOLDSCHMIDT, 1927, HUANG et al., 2020).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Em geral, os óxidos perovskita apresentam estruturas cúbicas quando t se encontra entre 0,89 e 1. Um fator de tolerância maior do que a unidade implica que os cátions A são muito grandes ou que os cátions B são muito pequenos para o composto adotar a estrutura de uma perovskita cúbica, resultando na formação de perovskitas hexagonais. No caso em que o fator de tolerância é menor que a unidade, as ligações B-O sofrem compressão e uma tensão nas ligações A-O é induzida para compensar os espaços em excesso na estrutura. Para acomodar, essas tensões uma rotação do octaedro ocorre, resultando em uma redução de simetria e na inclinação do octaedro BO_6 (CHEN et al., 2015, WANG; TADÉ; SHAO, 2015). Vale ressaltar que, o fator de tolerância é essencial mas não é suficiente para formação dessas estruturas.

Os desvios da estrutura ideal dos óxidos perovskita também estão relacionados com as distorções dos octaédros BO_6 devido ao efeito Jahn-Teller. Tal efeito ocorre quando um sistema molecular em estado eletrônico degenerado sofre distorção, dando origem a um sistema de simetria inferior e de energia mais baixa, removendo, dessa maneira, a degenerescência dos orbitais t_{2g} e e_g (JAHN; TELLER, 1937, HOWARD; CARPENTER, 2010).

Os óxidos de perovskitas podem também sofrer desvios da composição ideal ABO_3 , pela substituição parcial ou total dos sítios A, B e/ou O, por exemplo, formando estruturas do tipo $A_{1-x}C_xB_{1-y}DyO$, sendo x e $y \leq 1$. Como consequência da modificação estrutural, características ferroelétricas, piezoelétricas e piroelétricas são alteradas.

Na Tabela 1 são apresentadas as estruturas cristalinas e as propriedades de alguns óxidos de perovskita.

Tabela 1. Exemplos de óxidos de perovskita do tipo ABO_3 e suas respectivas estruturas cristalinas e propriedades.

Exemplos	Estrutura Cristalina	Propriedades
BaTiO ₃	Cúbica ou tetragonal	Elétrica/Dielétrica/Ferroelétrica
SrTiO ₃	Cúbica	Dielétrica
CaTiO ₃	Cúbica ou ortorrômbica	Condutividade Iônica
PbTiO ₃	Tetragonal	Piezoelétrica
BiFeO ₃	Romboédrica	Multiferróica
CuNbO ₃	Monoclínica	Fotocatalítica

Fonte: Adaptado de (GRABOWSKA, 2016, ISHIHARA, 2017, JIAN et al., 2018, CRESPO, 2018).

As propriedades das perovskitas em função de sua composição e de suas estruturas e simetrias cristalinas são amplas. Muitos compostos do tipo perovskita são considerados compostos iônicos, mas as ligações presentes são comumente uma mistura de iônico e covalente. Em relação às características elétricas e magnéticas, podem ser compostos ferroelétricos, semicondutores, supercondutores, compostos ferromagnéticos, multiferróicos, catalisadores e etc. (MOURE; PEÑA, 2015).

A ferroeletricidade dos óxidos de perovskita é a propriedade mais conhecida, onde BaTiO₃, PdZrO₃ e seus compostos dopados são exemplos representativos. O estudo dessa propriedade do BaTiO₃ possui uma longa história e muitas análises detalhadas foram publicadas. O comportamento ferroelétrico do BaTiO₃ tem uma forte relação com a estrutura do cristal. Esse material apresenta mudanças em sua propriedade ferroelétrica que ocorrem devido a transições de fase da sua estrutura provocadas por variações de temperatura. Tais mudanças na ferroeletricidade em função da temperatura podem ser utilizadas em sensores de temperatura (IHLEFELD; BORLAND; MARIA, 2007, ISHIHARA, 2017).

A supercondutividade dos óxidos de perovskitas foi relatada pela primeira vez em 1986 em um composto com um sistema envolvendo Ba-La-Cu-O (BEDNORZ; MÜLLER, 1986). Depois disso, muita importância foi dada a novos tipos de supercondutores de óxido de alta temperatura, principalmente óxidos à base de cobre como o Ba₂YCu₃O₇ (SCHNEEMEYER et al., 1987). Além da supercondutividade, muitos óxidos de perovskita apresentam alta condutividade eletrônica, próxima a de metais como o Cu. Os óxidos de

perovskita LaCoO_3 , LaFeO_3 e LaMnO_3 são exemplos típicos utilizados como cátodos em células de combustíveis de óxidos sólidos (MIZUSAKI et al., 1985, ISHIHARA, 2017).

A atividade catalítica é outra propriedade muito explorada dos óxidos de perovskitas. Esses óxidos são amplamente investigados como catalisadores pois apresentam menores custos em relação aos metais nobres e possuem interessantes propriedades catalíticas, além de considerável estabilidade térmica (ZWINKELS et al., 1993, ARANDIYAN et al., 2013). As aplicações catalíticas desses materiais estão relacionadas com modificações parciais dos cátions A e B que resultam em alterações na atividade catalítica, pois gera defeitos na estrutura perovskita e em sua superfície, como vacâncias aniônicas ou catiônicas, favorecendo por exemplo o transporte de íons dentro da estrutura (TANABE; ASSAF, 2009). Existem registros na literatura desses materiais sendo aplicados em catálise heterogênea, datados da década de 1950, que descrevem o desempenho catalítico de NaNbO_3 , KNbO_3 e LaFeO_3 para oxidação de CO (PARRAVANO, 1953, ARANDIYAN et al., 2018). No início dos anos de 1970, Meadowcroft sintetizou pela primeira vez o óxido de perovskita LaCoO_3 e demonstrou sua aplicação como eletrocatalisador para reações de oxirredução. Desde então, muitos óxidos de perovskita com uma variedade de cátions A e B e diversas atividades catalíticas foram descritos na literatura (JI et al., 2020). Por exemplo, compostos puros de LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Al}$) podem ser aplicados em catálise heterogênea em reações envolvendo hidrogênio, como hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos (MOURE; PEÑA, 2015).

O grupo dos titanatos é um grupo de óxidos de perovskitas que possuem o sítio B da fórmula geral ABO_3 ocupado por um átomo de titânio. Esses óxidos são uma classe de materiais cerâmicos dielétricos e semicondutores que apresentam amplo potencial para aplicações tecnológicas como, por exemplo, produção de capacitores, supercapacitores, células de bateria e sensores de gás (HUANG; LEE; WANG, 2021, MAGALHÃES et al., 2017, NEMETH et al., 2020, TOMAR; SINGH; SHARMA, 2019, WU et al., 2019). Os óxidos de perovskita BaTiO_3 e SrTiO_3 são o foco do estudo deste trabalho.

1.2.1. Titanato de Bário (BaTiO_3)

O titanato de bário (BaTiO_3) foi o primeiro material cerâmico cujo caráter ferroelétrico foi descoberto na década de 1940. Tal material pode apresentar quatro fases cristalinas distintas, sendo estas cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica (HAERTLING, 1999). A temperatura ambiente a fase tetragonal é a mais estável, pertencente ao grupo espacial $P4mm$ com parâmetros de rede $a=b=3,994 \text{ \AA}$ e $c=4,024 \text{ \AA}$. O BaTiO_3 é um semicondutor que

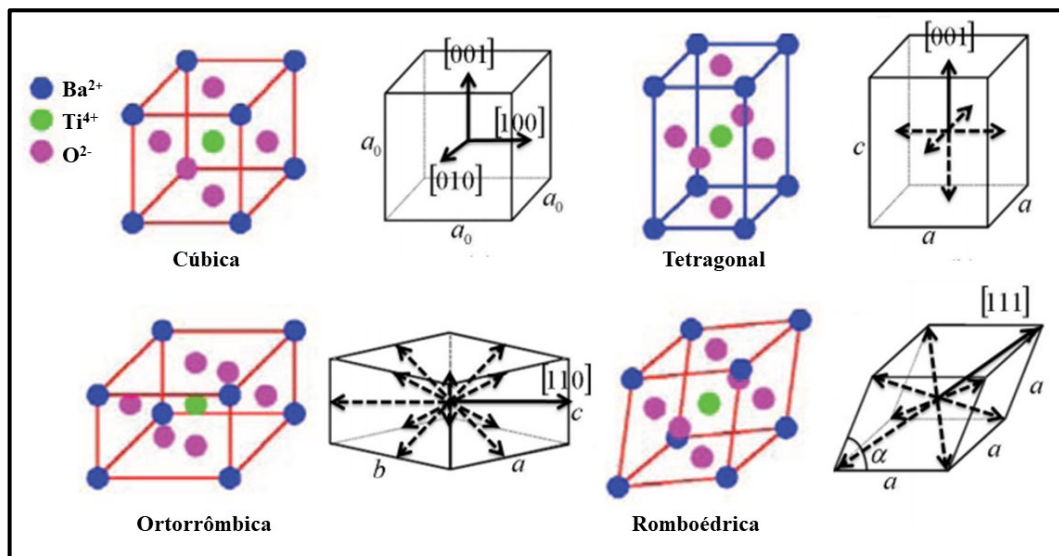
apresenta uma energia de *band gap* de 3,2 eV (MANDAL, 2007, UPADHYAY; SHARMA, 2018).

A piezoelectricidade é uma propriedade que foi descoberta pelos irmãos Jacques e Pierre Curie em 1880, sendo descrita como a capacidade de um cristal de adquirir carga elétrica quando este é submetido a uma tensão mecânica (TAZAKI et al., 2009). Posteriormente, os irmãos Curie descobriram que certos cristais piezoelétricos se despolarizaram quando submetidos a determinadas temperaturas, intitulando este fenômeno como efeito piroelétrico. Atualmente, sabe-se que dentre os materiais piroelétricos existem os materiais conhecidos como ferroelétricos (LINES; GLASS, 2001).

A ferroelectricidade tem como principal característica a polarização elétrica sem a presença de um campo elétrico, ou seja, uma polarização espontânea. Essa polarização espontânea pode ser invertida ou revertida ao se aplicar um campo elétrico externo em outra direção (YUHUAN, 1991, HAERTLING, 1999). Em sua maioria, materiais ferroelétricos apresentam mudanças estruturais de fase quando se encontram abaixo de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie (T_c), onde prevalece a ferroelectricidade. Em contrapartida, acima da temperatura de Curie, o comportamento ferroelétrico desaparece pois essas matérias apresentam uma fase característica paraelétrica (DESHPANDE et al., 2005).

Em temperaturas acima de 120 °C (T_c) o BaTiO₃ assume uma estrutura cúbica, na qual os íons Ba²⁺ e O²⁻ formam uma rede cúbica enquanto os íons menores Ti⁴⁺ ocupam os sítios intersticiais octaédricos, formando o octaedro TiO₆ na matriz cúbica. Essa estrutura é altamente simétrica, onde os centros catiônicos e aniônicos estão localizados em um mesmo ponto, não havendo polarização na estrutura cristalina e, conseqüentemente, nenhum caráter ferroelétrico. Entretanto, entre 5 °C e 120 °C a estrutura cúbica perde simetria devido ao deslocamento dos íons do centro dos octaedros, assumindo uma simetria tetragonal, apresentando uma polarização espontânea na estrutura cristalina, resultando na transição da fase paraelétrica para a ferroelétrica. Em temperaturas de -90 °C a 5 °C o material passa a assumir uma estrutura ortorrômbica e abaixo de -90 °C a estrutura se torna romboédrica (JIANG et al., 2019). As possíveis direções cristalográficas do BaTiO₃ são representadas na Figura 3.

Figura 3. Representação das quatro estruturas cristalinas do BaTiO₃.



Fonte: Adaptado de (POTNIS; TSOU; HUBER, 2011, ZHANG, 2013).

Alguns trabalhos recentes apontam para a aplicação do BaTiO₃ na fabricação de capacitores cerâmicos de múltiplas camadas (*Multi Layer Ceramic Capacitors – MLCC*), sensores infravermelho e termístores com coeficiente positivo de temperatura (HE et al., 2013, RAJAVARAM; PARK; LEE, 2017, KIM, 2018, LI et al., 2019). Os filmes finos desse material apresentam propriedades piezoelétricas e ópticas e podem ser utilizados em memórias de acesso aleatório (DRAMs), interruptores óptico-eletrônicos, capacitores de filmes finos e moduladores (KUMBHAR et al., 2015, IBRAGIMOV; IMAMALIYEV; BAYRAMOV, 2016, NEIVA et al., 2017).

Dentro da área da fotocatalise o BaTiO₃ se revelou como fotocatalisador promissor para a remoção de poluentes orgânicos perigosos devido à sua estrutura do tipo perovskita, suas excelentes propriedades dielétricas/ferroelétricas/piezoelétricas, baixo custo, baixa toxicidade, compatibilidade ambiental, disponibilidade em uma ampla variedade de tamanhos e morfologias, posições de banda de valência e banda de condução apropriadas, vacâncias de oxigênio, múltiplas fases de cristal, flexibilidade e boa estabilidade (CHEN et al., 2018, DEMIRCIVI et al., 2020, JIANG et al., 2019, RAY; CHO; HUR, 2021, ZHANG et al., 2016).

Outra característica interessante que faz com que o BaTiO₃ se diferencie de outros fotocatalisadores é que esse material apresenta o seu próprio mecanismo exclusivo de separação de portadores de carga. Tal mecanismo está diretamente relacionado a um fenômeno denominado campo elétrico de polarização. O BaTiO₃ é um material não

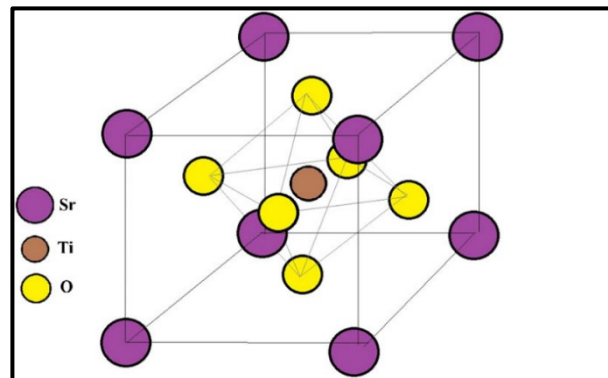
centrossimétrico que retém uma carga negativa em um lado da superfície (domínio C^-) e uma carga positiva no outro lado (domínio C^+). Quando esse material é irradiado por energia solar, os portadores de carga movem-se em direção aos domínios C^+ e C^- . O acúmulo de elétrons causa uma reação de redução no domínio C^+ , enquanto a reação de oxidação acontece no domínio C^- por acúmulo de buracos. Esses efeitos causam a migração rápida de portadores de carga na superfície (além de aumentar a vida útil dos mesmos), flexão da banda e polarização espontânea, aumentando dessa forma a eficiência fotocatalítica (CUI; BRISCOE; DUNN, 2013, RAY; CHO; HUR, 2021).

Apesar de todas essas características favoráveis o $BaTiO_3$ apresenta desvantagens a se considerar durante um processo fotocatalítico. O *band gap* largo, a baixa absorção de luz visível e alta taxa de recombinação par elétron-buraco reduzem a eficiência fotocatalítica desse material. Vários métodos têm sido explorados para aumentar a eficiência da degradação fotocatalítica, incluindo dopagem de metal/não metal, adaptação do tamanho e morfologia das partículas e fabricação de fotocatalisadores plasmônicos/compósitos (BASALEH; MOHAMED, 2020, LEE et al., 2013, NIU; XU, 2019, RAY; CHO; HUR, 2021, ZHANG et al., 2020). A dopagem com metais envolvendo o $BaTiO_3$ e outras perovskitas será abordada no decorrer do trabalho.

1.2.2. Titanato de Estrôncio ($SrTiO_3$)

Assim como o $BaTiO_3$, o $SrTiO_3$ é um dos compostos que apresenta estrutura perovskita mais estudados. Esse material foi descoberto pela primeira vez em 1982 na Sibéria na forma de um mineral que foi denominado tausonita em homenagem ao geoquímico russo Lev Vladimirovich Tauson (VOROB'YEV et al., 1984). O $SrTiO_3$ é um semiconductor do tipo *n* com uma energia de *band gap* de 3,4 eV (MEDHI; MARQUEZ; LEE, 2020). A temperatura e pressão ambiente, o $SrTiO_3$ exibe uma estrutura cúbica ideal de grupo espacial $Pm\bar{3}m$ com parâmetros de rede igual a 3,905 Å. Na estrutura cúbica, os átomos de Sr^{2+} ocupam os vértices do cubo, enquanto os íons Ti^{4+} ocupam a posição centrossimétrica, coordenados pelos seis íons O^{2-} , que por sua vez ocupam o centro das faces do cubo, conforme ilustrado na Figura 4 (CANU; BUSCAGLIA, 2017, PHOON et al., 2019). As ligações entre os íons Sr^{2+} e O^{2-} apresentam um caráter iônico, enquanto que entre os íons Ti^{4+} e O^{2-} a hibridização dos orbitais 2p do oxigênio com os orbitais 3d do titânio leva a ligações com caráter covalente (LIU et al., 2006).

Figura 4. Estrutura cúbica do SrTiO₃.



Fonte: Adaptado de (PHOON et al., 2019).

Abaixo de 105 K (-168,15 °C) esse material assume uma estrutura tetragonal de grupo espacial *I4/mcm*. Naturalmente, espera-se que o SrTiO₃ apresente caráter ferroelétrico com essa transição de fase, entretanto, isso não ocorre pois até 0 K (-273 °C) o SrTiO₃ não apresenta transição para a fase ferroelétrica, e por esse motivo, pertence à classe dos materiais paraelétricos quânticos ou ferroelétricos incipientes (PHOON et al., 2019). A ferroeletricidade pode ser induzida pela dopagem, pela troca de isótopos do oxigênio e pela aplicação de estresse ou deformação (UWE; SAKUDO, 1976, ANG et al., 1998, ITOH et al., 1999).

A criação de vacâncias de oxigênio na estrutura do SrTiO₃ pode modificar significativamente suas propriedades elétricas. Uma vacância de oxigênio atua como doadora de dois elétrons pois na ausência de íons O²⁻ na estrutura estequiométrica do cristal forma-se uma diferença de carga +2. A introdução de vacâncias faz com que SrTiO₃ evolua rapidamente de um material isolante para um semicondutor ou para um material com características de um metal (FREDERIKSE; THURBER; HOSLER, 1964, HWANG, 2005).

KAN et al. (2005) criaram vacâncias de oxigênio a partir da irradiação da superfície de monocristais de SrTiO₃ com íons de Ar⁺. Os autores desse trabalho observaram que essas vacâncias são responsáveis pela emissão de uma banda larga de fotoluminescência na região do azul (430 nm) à temperatura ambiente. Além disso, os autores propuseram que tais vacâncias de oxigênio criam sítios de defeitos, onde os pares elétron-buraco podem recombinar-se, gerando a emissão fotoluminescente nesta região.

Além de apresentar características paraelétricas e piezoelétricas, o SrTiO₃ apresenta boa estabilidade térmica e alta constante dielétrica. Devido a essas características, tal material apresenta uma ampla gama de aplicações em microeletrônica, sendo promissor na fabricação de micro-ondas sintonizáveis, fotocatalisadores, emissores de luz, sensores de gás, varístores,

células solares (BURNSIDE et al., 1999, LI et al., 2003, ZHANG et al., 2004, HARA; ISHIGURO, 2009, SOUZA et al., 2012b, JAYABAL et al., 2014, KARIMI; ZOHOORI; YAZDANSHENAS, 2014). Ele também é amplamente aplicado como substrato para deposição de filmes finos de perovskitas (ASSMANN et al., 2013).

O SrTiO₃ é um fotocatalisador promissor, principalmente em processos de *water splitting*, que consistem na divisão fotocatalítica da água sob irradiação de luz solar para gerar H₂ e O₂ (PATIAL et al., 2020, PHOON et al., 2018, SAADETNEJAD, YILDIRIM, 2018). Além da boa estabilidade térmica e química, esse material apresenta um *gap* com bordas de banda para a banda de condução de 200 mV mais negativa que a do TiO₂. Na estrutura do SrTiO₃ os íons Sr²⁺ são capazes de aceitar elétrons na banda de condução do fotocatalisador para formar íons Sr⁺. Esses íons podem transportar um elétron para produzir radicais superóxido (O₂⁻) que atuam na decomposição de compostos orgânicos (PHOON et al., 2019).

Entretanto, assim como no caso do BaTiO₃, o *gap* largo do SrTiO₃ é uma desvantagem em processos de fotocatalise sob irradiação na região do visível do espectro eletromagnético. Por esse motivo, existem diversos estudos envolvendo a dopagem desse material com o intuito de melhorar o seu desempenho fotocatalítico (HUSSAIN; JUNAID; QAYYUM, 2020, JIA et al., 2018, KUMAR et al. 2020, SAADETNEJAD, YILDIRIM, 2018).

1.3. Adição de dopantes aos óxidos de perovskita

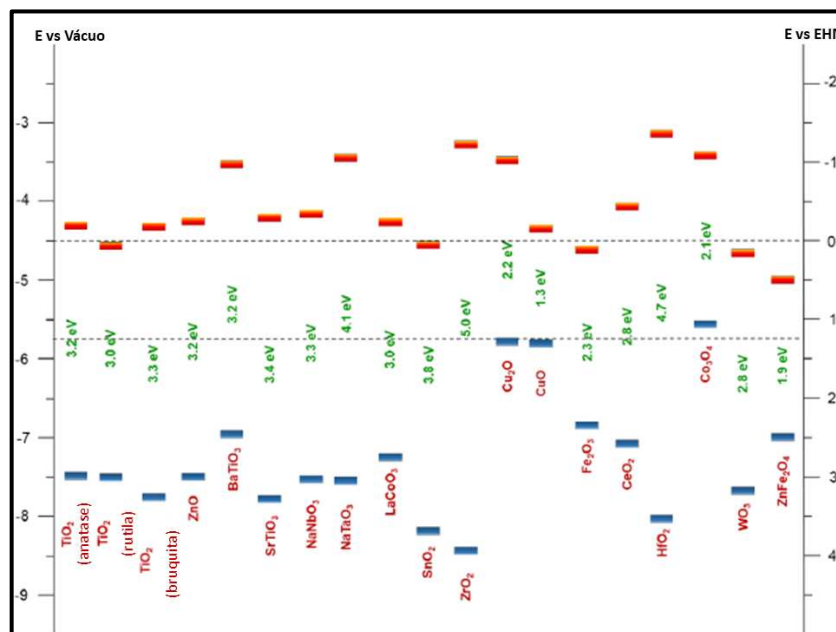
Os semicondutores que apresentam uma energia de *band gap* menor que 2 eV inovaram a indústria eletrônica nas últimas décadas. O Si e o GaAs foram os semicondutores que encabeçaram essa inovação, entretanto, o desgaste contínuo dos dispositivos e a necessidade crescente da capacidade de processamento motivaram a busca por novos materiais que possam suportar cargas de alta potência. Dentro desse contexto, os semicondutores que apresentam *band gap* largo com uma energia entre 2 e 4 eV e tipicamente maiores que 3 eV oferecem soluções possíveis, uma vez que o *band gap* largo permite que eles suportem frequências de comutação rápida e cargas de alta potência, mantendo as propriedades de isolamento. Além disso, semicondutores de *band gap* largo apresentam boa estabilidade em altas temperaturas e podem funcionar sob altas tensões e correntes. No entanto, esses materiais são quimicamente sensíveis, principalmente em relação à oxidação, o que cria complicações com relação a sua fabricação, modificação e utilização (WANG;

KLEIN, 1981, SHENAI; SCOTT; BALIGA, 1989, MILLÁN; GODIGNON, 2013, ZHOU et al., 2019, MEDHI; MARQUEZ; LEE, 2020).

De forma alternativa, os óxidos metálicos de *band gap* largo oferecem uma solução para as deficiências mencionadas acima. Além de apresentarem o *band gap* apropriado, os óxidos metálicos resistem à oxidação em altas temperaturas e são robustos sob uma ampla variedade de ambientes químicos. Essas características são particularmente importantes para o processo de fotocatalise, assim como a necessidade da compatibilidade com uma ampla variedade de meios reacionais e espécies de reagentes (SHENAI; SCOTT; BALIGA, 1989, MILLÁN; GODIGNON, 2013, ZHOU et al., 2019, MEDHI; MARQUEZ; LEE, 2020).

As energias de *band gap* de óxidos metálicos geralmente usados e suas posições de borda de banda em relação às reações normalmente catalisadas são ilustradas na Figura 5.

Figura 5. Valores das energias de *band gap* de alguns óxidos metálicos e as posições de suas respectivas bordas das bandas em relação ao nível de vácuo e ao eletrodo de hidrogênio normalizado (EHN).



Fonte: Adaptado de (MEDHI; MARQUEZ; LEE, 2020).

Após a irradiação por luz com um comprimento de onda apropriado, os elétrons são excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e ao mesmo tempo, buracos na BV são criados. Os elétrons fotoexcitados são capazes de participar de reações de

redução, enquanto os buracos na BV são capazes de catalisar reações de oxidação, tornando os óxidos metálicos materiais fotocatalíticos poderosos (MEDHI; MARQUEZ; LEE, 2020).

Entretanto, devido ao *band gap* largo os óxidos metálicos apresentam absorção apenas na região do UV no espectro e para aplicações em processos fotocatalíticos, é desejável uma absorção mais eficiente da luz solar que englobe uma faixa mais ampla de comprimentos de onda. A absorção de luz visível desses materiais pode ser melhorada por meio do ajuste da energia de *band gap* para baixo, em direção a região do visível, o que pode ser efetivamente alcançado pela dopagem com elementos específicos. Além de diminuir a energia de *band gap*, a dopagem pode introduzir novos recursos espectrais na região do visível para as regiões próximas do infravermelho, aumentando dessa forma a eficiência geral da absorção (LIU et al., 2019, MEDHI; MARQUEZ; LEE, 2020).

Em relação a fotocatalise, as estruturas dos óxidos de perovskita com fórmula geral ABO_3 podem oferecer vantagens significativas sobre os óxidos binários por várias razões, pois óxidos de perovskita podem oferecer potenciais de borda de banda favoráveis que permitem várias reações fotoinduzidas. Por exemplo, em comparação com os óxidos binários, vários óxidos de perovskitas têm energias de BC suficientes para a evolução do hidrogênio. Além disso, os cátions dos sítios A e B na rede fornecem um escopo mais amplo para projetar e alterar a estrutura da banda bem como outras propriedades fotofísicas (KANHERE; CHEN, 2014). Por fim, alguns estudos relataram que é possível combinar os efeitos como ferroeletricidade ou piezoeletricidade com o efeito fotocatalítico para beneficiar a atividade fotocatalítica (CUI; BRISCOE; DUNN, 2013, , RAY; CHO; HUR, 2021).

As estruturas do tipo perovskita apresentam como grande vantagem a possibilidade de substituição total ou parcial dos cátions. Dessa forma, pode-se modificar o estado de oxidação, a mobilidade de oxigênio, a propriedade redox da estrutura, e conseqüentemente, sua atividade catalítica, seletividade e estabilidade (VALDERRAMA; KIENNEMANN; GOLDWASSER, 2008). Os óxidos de perovskita podem ser modificados pela adição de metais (dopantes catônicos) e não metais (dopantes aniônicos), incluindo elementos como Cr, Ni, Mn, Pb, Bi, N, Br, S, C, F, Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Ph, Ru, Rh , dentre outros (KANHERE; CHEN, 2014).

A substituição do sítio A favorece a formação de defeitos estruturais como vacâncias catiônicas, aniônicas e/ou uma mudança no estado de oxidação de cátions de metais de transições para manter a propriedade da eletroneutralidade do composto. As vacâncias de oxigênio favorecem a atividade catalítica na reação de oxidação, pois aumentam a mobilidade do oxigênio na rede, favorecendo a adsorção de moléculas na superfície do catalisador.

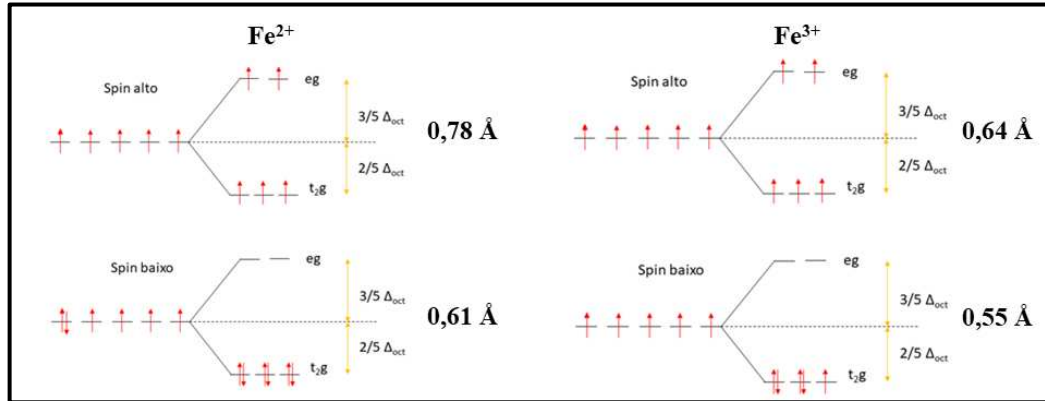
Quando o estado de oxidação do cátion B aumenta, o processo redox é relativamente facilitado, pois gera maiores quantidades de átomos de oxigênio disponíveis a baixa temperatura aumentando a atividade de oxidação (BARBERO; GAMBOA; CADÚS, 2006). A estabilidade desses átomos de oxigênio se relaciona de forma inversa com a estabilidade termodinâmica dos metais no sítio B. Quanto menor essa estabilidade, menor a força de ligação entre os metais e os íons O^{2-} , favorecendo o transporte de oxigênio do interior da estrutura para a superfície (GIRDAUSKAITE et al., 2008).

1.3.1. Íons Fe^{3+} como modificadores da rede

O ferro (Fe) se encontra entre os oito elementos mais abundantes da crosta terrestre. Pode ser encontrado na forma de minerais em grandes jazidas, sendo muito importante em processos químicos e físicos devido a suas propriedades. Apresenta configuração eletrônica $[Ar]4s^2 3d^6$, sendo +2 e +3 os estados de oxidação mais comuns. Os íons ferro apresentam raio iônico que varia entre 0,64 e 0,78 Å, conforme a simetria do campo cristalino e do número de coordenação do elemento. O ferro apresenta orbitais d semipreenchidos que permitem uma grande variação da energia de estabilização do campo cristalino, de acordo com os estados de oxidação e do número de coordenação dos ligantes ao redor do centro metálico (DUARTE, 2019).

Os estados de oxidação do ferro apresentam variação em seus raios iônicos de acordo com seus estados de *spin* (Figura 6). Por exemplo, o raio iônico do íon Fe^{2+} ocupando um sítio octaédrico é 0,78 Å para o estado de spin alto e 0,61 Å para o estado de spin baixo. Nessa configuração de spin baixo todos os seis elétrons 3d do íon Fe^{2+} estão emparelhados nos orbitais da camada externa, enquanto o íon Fe^{2+} com configuração de spin alto apresenta quatro elétrons desemparelhados ocupando os orbitais eletrônicos. Já o íon Fe^{3+} apresenta raio iônico de 0,64 Å e 0,55 Å para os estados de spin alto e spin baixo, respectivamente. Essa transição de spin do ferro pode resultar em mudanças significativas nas propriedades químicas, físicas e de transporte dos materiais (LIN et al., 2013, DUARTE, 2019, YAKOUT, 2020).

Figura 6. Distribuição eletrônica dos estados de oxidação mais comuns do ferro e seus respectivos raios iônicos de acordo com os seus estados de spin.



Fonte: O autor (2021).

Os titanatos têm sido usados para uma variedade de aplicações como a captação de energia solar, síntese fotoeletroquímica de combustíveis solares neutros em carbono e remoção de poluentes orgânicos. Essas diversas aplicações estão ligadas a suas características como notável fotoestabilidade, não toxicidade, piezoelectricidade e excelente custo-benefício. Entretanto, os titanatos sofrem de má absorção de luz visível por apresentar uma alta energia de *band gap*. Uma estratégia para melhorar absorção de luz visível é a introdução de impurezas, como metais de transição, nas redes destes semicondutores (LI et al., 2014).

Trabalhos relacionados à síntese pelo método hidrotérmico de micro-ondas dos titanato de bário e titanato de estrôncio dopados com íons Fe^{3+} são pouco explorados na literatura. Por esse motivo, neste trabalho, os íons Fe^{3+} foram escolhidos como impurezas a serem inseridas nas amostras de titanato de bário e titanato de estrôncio. Esses íons são adequados na dopagem desses materiais porque além de apresentarem número de coordenação igual a 6, os íons Fe^{3+} e Ti^{4+} apresentam raios iônicos semelhantes, $0,64 \text{ \AA}$ e $0,60 \text{ \AA}$ respectivamente, para esta simetria. A incorporação de íons Fe^{3+} na rede pode levar à formação de um nível de energia intermediário, localizado entre a banda de condução e a banda de valência dos titanatos, o qual impede a recombinação do par elétron-buraco. A inserção dos íons Fe^{3+} também pode causar uma melhora nas propriedades eletrocatalíticas dos titanatos (XIE; SUN; LIN, 2008, LI et al., 2014). Em processos fotocatalíticos utilizando esses materiais é necessário aumentar a absorção de luz visível para a atividade redox (AMAECHEI et al. (2019). A substituição aliovalente dos cátions Ti^{4+} por cátions Fe^{3+} introduz uma ampla banda de absorção na região do verde do espectro eletromagnético. Os íons Fe^{3+}

atuam como um dopante acceptor de elétrons e apresentam boa estabilidade com a rede hospedeira. A combinação dos defeitos extrínsecos causados pela dopagem e o efeito fotovoltaico resulta em uma geração aprimorada de portadores de carga fotoinduzidos e uma melhor separação do par elétron- buraco, promovendo dessa forma o transporte de cargas para as superfícies catalíticas (AMAECCHI et al. , 2019, XIE; SUN; LIN, 2008, YANG et al., 2002).

Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos que relatam o potencial desses materiais dopados com íons Fe^{3+} em processos fotocatalíticos. ABBAS e JAMIL (2016) obtiveram bons resultados na degradação de dibutilftalato utilizando como fotocatalisador uma amostra de SrTiO_3 dopada com 30% de íons Fe^{3+} ($\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$) obtida por um método precursor de rota complexa. A porcentagem de remoção de dibutilftalato com a amostra $\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ foi de cerca de 88% durante 90 minutos. YOKOUT (2020) avaliou a atividade fotocatalítica de amostras de BaTiO_3 dopadas com Na^+ e codopadas com Na^+ e Fe^{3+} , obtidas pelo método de estado sólido. As amostras $\text{Ba}_{0,98}\text{Na}_{0,02}\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_3$ e $\text{Ba}_{0,98}\text{Na}_{0,02}\text{Ti}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}$ apresentaram melhores resultados nos ensaios fotocatalíticos, sendo que a taxa de degradação foi de 97% e 84% para rodamin B, 95% e 86% para verde malaquita, respectivamente. AMAECCHI et al., 2019 apresentaram em seu trabalho resultados sobre a fotodegradação do alararanjado de metila utilizando como fotocatalisador nanopartículas de BaTiO_3 dopadas com íons Fe^{3+} . O melhor desempenho fotocatalítico foi alcançado com a amostras dopada com 2,0% de íons Fe^{3+} .

1.4. Fotoluminescência

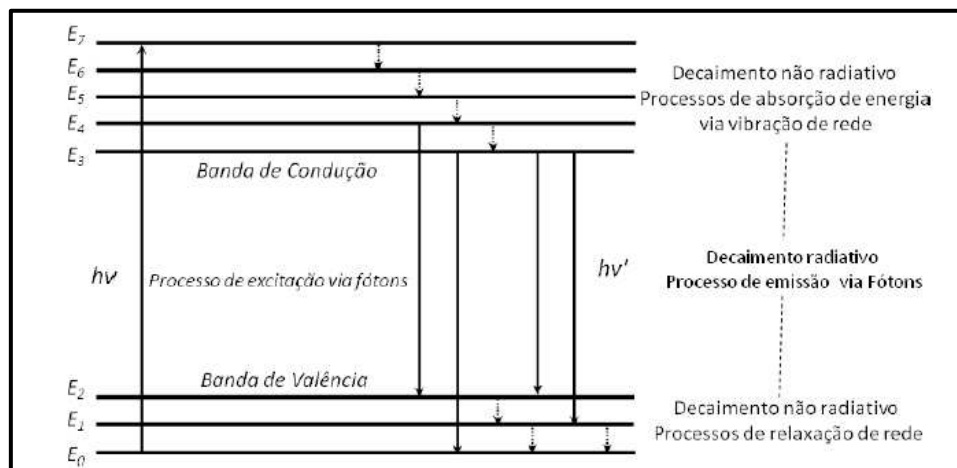
Em nosso dia a dia os materiais luminescentes são fundamentais, apresentando inúmeras aplicações interessantes no ramo da tecnológica, tais como telas de televisores e computadores, LEDs, lasers, componentes de fibras-ópticas e painéis eletrônicos (MAZZO, 2011). Os primeiros registros a respeito da luminescência de materiais sólidos são do ano de 1603, na província de Bolonha na Itália. Vincenzo Cascariolo, um sapateiro italiano, observou que ao promover um tratamento de redução térmica do mineral barita (sulfato de bário, BaSO_4) com carvão mineral, o produto obtido (sulfeto de bário, BaS) emitia luz após ser exposto à radiação solar, por horas ou até dias. Tal fenômeno foi atribuído a presença de íons Cu^+ que intensificam o processo de luminescência. O mineral passou a ser chamado de Pedra de Bolonha, um fato importante para os primeiros registros do fenômeno conhecido como luminescência persistente, que nada mais é que a emissão de luz observada após exposição a

uma dada fonte de radiação (BRITO et al., 2012; LASTUSAARI et al., 2012, MARINHO, 2017).

A luminescência trata-se de um fenômeno físico, sendo descrita como a capacidade que alguns materiais possuem de emitir radiação eletromagnética (fótons), resultante da excitação de seus átomos, moléculas ou cristais. Essa radiação emitida ocorre principalmente na região do visível, no entanto, pode ser observada no espectro eletromagnético nas regiões do ultravioleta e do infravermelho próximo, e resulta do retorno do elétron de um estado excitado para o estado fundamental menos energético (BLASSE, GRABMAIER, 1994; ROMEIRO, 2018). Ao retornar para o estado fundamental ocorre a emissão de radiação eletromagnética (fótons com energia inferior às do feixe de excitação). No entanto, os elétrons também podem perder energia por meio de emissões não radiativas, no qual a energia é dissipada na forma de vibrações (OLIVEIRA, 2012, SANTOS, et al., 1992).

A luminescência pode ser classificada de acordo com a sua origem (fonte excitante de energia), e por isso, pode ocorrer de diversas formas, como por exemplo, a eletroluminescência, a termoluminescência, a catodoluminescência, a bioluminescência, a quimiluminescência e a fotoluminescência (CASALI et al., 2014). Na fotoluminescência, o processo de excitação caracteriza-se pela absorção de fótons a partir de uma fonte luminosa (LUCENA et al., 2004; SOUSA et al., 2015). Na Figura 7 é ilustrada uma representação esquemática dos processos de excitação e decaimento para um material hipotético com diferentes níveis de energia (E).

Figura 7. Representação dos processos de excitação e decaimento durante o fenômeno da luminescência.



Fonte: OLIVEIRA, 2012.

De acordo com Figura 7 o processo de emissão fotoluminescente ocorre em uma série de etapas, se iniciando com a promoção de elétrons do estado fundamental (E_0) para o estado excitado (E_7) após a absorção de fótons de maior energia ($h\nu$) que são provenientes da irradiação do material com luz de comprimento de onda apropriado. O processo de emissão radiativa ocorre por meio de transições eletrônicas entre dois estados eletrônicos com energia suficientemente grande para que não possa ser absorvida pelas vibrações de rede, emitindo dessa forma um fóton de energia quantizada (definida) que corresponde à diferença de energia entre os estados E_4 a E_2 , E_3 a E_0 ou E_3 a E_1 , dando origem a um decaimento multifônico. Já no processo de emissão não radiativa as transições eletrônicas ocorrem entre estados eletrônicos muito próximos, de E_2 para E_1 ou E_6 para E_5 , onde a energia despreendida no processo de decaimento radioativa é totalmente transferida para a rede cristalina por meio de vibrações (MAZZO, 2011, OLIVEIRA, 2012).

Neste trabalho, o estudo do comportamento óptico dos materiais no estado sólido foi baseado no fenômeno da fotoluminescência, sendo que está envolve tanto a fluorescência quanto a fosforescência. No caso fluorescência a energia responsável pela transição eletrônica não compreende uma mudança no spin eletrônico (estado singleto) e desse modo, apresenta um tempo de vida relativamente curto de 10^{-5} a 10^{-8} segundos, levando a uma emissão rápida. Em contrapartida, as emissões fosforescentes são acompanhadas por uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto) e por isso apresentam estados excitados com tempo de vida mais longos, na ordem de segundos ou minutos (MAZZO, 2011, ROMEIRO, 2018).

Em materiais semicondutores, a fotoluminescência se inicia com a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) após a absorção de fótons provenientes de uma fonte luminosa. É necessário que o material semicondutor seja excitado com luz de comprimento de onda (λ) que consiga fornecer uma energia superior à energia da banda proibida (E_{gap}). Quando um elétron recebe energia superior ou correspondente a E_{gap} , o mesmo acaba sendo promovido da BV para a BC, dando origem a um buraco com carga positiva e gerando o par elétron buraco (*exciton*). Como o elétron promovido à BC possui energia superior a E_{gap} (termodinamicamente desfavorável) o mesmo tende a liberar energia por meio da emissão de fônons (termalização) até atingir a energia mínima da BC. O buraco também passa por processos de relaxamento com emissão de fônons. Após esses processos de relaxamento com emissão de fonôn, o par elétron-buraco se recombina liberando outro fonôn, de energia igual a E_{gap} (BAGANHA, 2009, NONATO, 2019). No caso em que a rede cristalina do material apresenta impurezas que originam níveis de energia entre a BV e a BC,

um elétron de um nível de energia de impureza inferior pode preencher o buraco na BV e um elétron da BC pode preencher um nível de energia de impureza superior, com a emissão, nos dois casos, de radiação eletromagnética com energia muito baixa, na região visível do espectro (FERREIRA, 2008, ROMEIRO, 2018).

Nos últimos 30 anos, várias hipóteses foram propostas para explicar o fenômeno da fotoluminescência em perovskitas como os titanatos cristalinos ou desordenados (BLASSE, 1988, BLASSE, 1993, LONGO et al., 2009). Existe um consenso sobre o fato de que a emissão fotoluminescente é o resultado de um decaimento radiativo dos elétrons excitados para o estado fundamental. Os trabalhos existentes na literatura reportam que os óxidos de perovskita BaTiO_3 e SrTiO_3 apresentam uma banda larga de emissão na região do visível do espectro eletromagnético (DANG, et al., 2015, LI et al., 2014, LU et al., 2006, VERMA et al., 2013). O processo de fotoluminescência nesses materiais acontece por meio da recombinação radiativa entre o par elétron-buraco nos níveis energéticos existentes entre a BC e a BV e que está associada à presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina como distorções ao redor do átomo de Ti, ou mesmo devido a presença de níveis eletrônicos intermediários dentro do *band gap* criados devido a adição de impurezas, vacâncias atômicas do Ti e/ou do Sr e Ba ou vacâncias de oxigênio (BHARGAVI; KHARE, 2015, GRACIA et al., 2010).

Em amostras de BaTiO_3 o fenômeno da fotoluminescência também está associado a coexistência de dois tipos de coordenação na estrutura do BaTiO_3 desordenado, uma coordenação do tipo pirâmide de base quadrada em que o átomo de titânio está coordenado a cinco átomos de oxigênio (TiO_5), e a outra do tipo octaedro com o titânio coordenado a seis átomos de oxigênio (TiO_6). A coexistência desses agrupamentos gera um desequilíbrio de carga na rede, possibilitando que buracos e elétrons sejam aprisionados no interior do *gap*. A recombinação desses pares elétron-buraco acontecerá e por meio de um decaimento radiativo um fóton será emitido com comprimento de onda igual a diferença entre esses estados envolvidos (BHARGAVI, KHARE, 2014, LU et al, 2006, VERMA et al., 2013, MOREIRA, 2010).

Na literatura há alguns trabalhos relatando os efeitos dos íons Fe^{3+} nas propriedades fotoluminescentes do BaTiO_3 e SrTiO_3 . VERMA et al. (2013) obtiveram amostras de titanato de bário dopadas com 1,0 % de íons Fe^{3+} . Os resultados teórico e experimental indicaram que a fotoluminescência está relacionada ao grau de desordem estrutural à curto alcance gerado nos materiais e sugerem a existência de estados localizados dentro do *band gap* que são diretamente afetados pelo grau de ordem-desordem. Por meio dos cálculos teóricos, os autores descreveram a emissão fotoluminescente como uma recombinação par elétron-buraco de um

estado localizado em um octaedro não linear ($\text{TiO}_6\text{-TiO}_5$) e/ou em *clusters* complexos ($\text{BaO}_{12}\text{-BaO}_{11}$) associados a desordem estrutural do BaTiO_3 . Os autores também observaram uma diminuição na emissão fotoluminescente que foi atribuída a presença dos com íons Fe^{3+} na estrutura dos materiais dopados.

DANG et al. (2015) relataram a emissão fotoluminescente de suas amostras de BaTiO_3 dopadas com íons Fe^{3+} . As amostras apresentaram uma banda larga na região do visível do espectro eletromagnético centrada em 460 nm. Segundo os autores, o pico de emissão em torno de 460 nm está relacionado a recombinação correspondente à transferência de carga dos íons Ti^{3+} para os estados V^{+0} adjacentes nos grupos TiO_5 . As amostras dopadas apresentaram uma emissão na região do amarelo que está relacionada a desordem estrutural causada pela crescente concentração de íons Fe^{3+} .

Li et al. (2014) obtiveram amostras de SrTiO_3 dopadas com diferentes concentrações de íons Fe^{3+} . As amostras apresentaram uma banda larga centrada na região de 382 nm. As amostras dopadas com até 3,0% de íons Fe^{3+} apresentaram redução na emissão fotoluminescente que foi justificada pela queda na taxa recombinação do par elétron- buraco. Entretanto, quando a concentração de Fe^{3+} excedeu 3,0%, a intensidade da emissão fotoluminescente aumentou, pois os íons Fe^{3+} passaram a atuar como um centro de recombinação. A amostra com menor emissão fotoluminescente (3,0% de íons Fe^{3+}) foi a que a apresentou melhor desempenho fotocatalítico na degradação de tetraciclina.

1.5. Métodos de síntese empregados na preparação de perovskitas

Cada método de síntese apresenta sua sequência particular de reações e interações, o que, naturalmente, resulta em materiais com estruturas específicas e, conseqüentemente, diferentes propriedades. A maioria dos métodos de síntese de materiais cerâmicos já foi utilizada para a obtenção dos óxidos de perovskita, em escala nano ou micrométrica. Dentre os mais utilizados, encontram-se o processo de reação de estado sólido, o método Pechini, o sol-gel, o método hidrotérmico e o hidrotérmico de micro-ondas (DE ANDRADE et al., 2014, ECKERT et al., 1996, KOMARNENI; ROY; LI, 1992, MORI; NAKAMURA; ITOH, 2012, PECHINI, 1967, PFAFF, 1992, PFAFF, 1993,). Com exceção dos dois últimos métodos, os outros possuem boas características, como fácil reprodutibilidade, no entanto, a maioria apresenta problemas de contaminação e de controle de crescimento do material (MAGALHÃES et al., 2017). A seguir, esses métodos serão apresentados de forma sucinta,

com ênfase no método hidrotérmico de micro-ondas (HM), o qual foi empregado no presente trabalho para a síntese dos materiais.

1.5.1. Reação de estado sólido

O método de reação de estado sólido, conhecido também como método cerâmico convencional, é um dos mais antigos no que se refere à síntese de materiais cerâmicos e provavelmente o mais utilizado. Nesse tipo de reação, tanto as matérias-primas quanto os últimos produtos são sólidos, portanto, todos os reagentes, como carbonatos, nitratos, óxidos podem ser misturados com as proporções estequiométricas desejadas. Pelas reações de estado sólido, as perovskitas com fórmula geral ABO_3 podem ser sintetizadas pela mistura, em proporções essenciais e necessárias, de óxidos ou carbonatos referentes ao sítio B e íons metálicos referentes ao sítio A, expondo esses materiais a temperaturas elevadas (acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$) durante um tempo de até dez horas para se obter o produto com a composição desejada (ASSIREY, 2019, KAMIHARA et al., 2008, VILLAFUERTE-CASTREJÓN et al., 2016). Devido à essas condições de altas temperaturas, ocorre um crescimento no tamanho dos grãos, favorecendo a obtenção de partículas grandes (acima de $10\text{ }\mu\text{m}$), as quais apresentam baixo coeficiente de difusão (VILLAFUERTE-CASTREJÓN et al., 2016, YE; FUH; LU, 2012). Sobretudo, este fator leva à formação de fases secundárias indesejadas, por exemplo, de Ba_2TiO_4 na síntese do $BaTiO_3$, alta porosidade e pouca homogeneidade química, principalmente quando são adicionados elementos usados como dopantes (VILLAFUERTE-CASTREJÓN et al., 2016).

1.5.2. Método Pechini

O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos é um método que permite a síntese de óxidos, com um excelente controle da estequiometria dos produtos das reações, alta reprodutibilidade e homogeneidade da mistura reacional (SHANDILYA; RAI; SINGH, 2016, ASSIREY, 2019, ESPOSITO, 2019). Este método é fundamentado na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente. A metodologia consiste basicamente na formação de um quelato pela reação de um ácido carboxílico (por exemplo, o ácido cítrico) e uma fonte catiônica (nitratos ou acetatos), com a adição de etilenoglicol, sob aquecimento e agitação. A reação de esterificação ocorre quando o etilenoglicol reage com o citrato metálico formando o

poliéster (RAHAMAN, 2017). Tal método tem sido amplamente utilizado na obtenção de uma grande variedade de compostos formados por óxidos complexos para a produção de filmes ou pastilhas cerâmicas, por apresentar baixo custo de implementação e por não apresentar necessidade de atmosfera especial. Entretanto, apresenta como desvantagens a baixa homogeneidade quando mais de uma espécie é precipitada e a dificuldade de obtenção de um material composto com dopantes em baixas concentrações (SANTOS, 2010).

1.5.3. Método sol-gel

O método sol-gel é um dos mais conhecidos para síntese de pós, filmes, fibras, monólitos e membranas (BENVENUTTI et al., 2009, BRINKER; SCHERER, 2013). Neste método são utilizados sais inorgânicos e agentes quelantes de ácidos carboxílicos ou poliol como precursores, e normalmente, envolve a hidrólise de uma solução da molécula precursora para obter inicialmente uma suspensão de partículas coloidais (o sol) e, em seguida, um gel composto de partículas de sol agregadas. O gel é então tratado termicamente para produzir o material desejado. (LAKSHMI; DORHOUT; MARTIN, 1997, FEINLE; ELSAESSER; HUESING, 2016). O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais, com dimensão entre 1 e 100 nm, estáveis em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios devido ao processo de gelação e evaporação do solvente. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a gelação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

O método sol-gel foi geralmente aplicado a muitas das fases de aluminato e titanato e amplamente utilizado para preparar materiais nanométricos (ASSIREY, 2019). Apresenta como característica interessante a utilização de baixas temperaturas durante o processo de gelação, o que permite inserir à matriz sólida biomoléculas como enzimas, proteínas e anticorpos, de difícil incorporação por outros métodos que utilizem temperaturas mais elevadas. Entretanto, apresenta desvantagens como um número limitado de precursores disponíveis comercialmente e o alto custo de alguns deles, longos tempos de processamento e

a necessidade de um controle minucioso das condições experimentais de síntese para alcançar a reprodutibilidade nas propriedades finais dos materiais (BENVENUTTI et al., 2009).

1.5.4. Método hidrotérmico convencional

O método hidrotérmico convencional pode ser definido como qualquer reação heterogênea na presença de solventes aquosos ou mineralizadores sob condições de alta pressão e temperatura para dissolver e recristalizar materiais que são relativamente insolúveis em condições normais. A técnica hidrotérmica não ajuda apenas no processamento monodisperso e altamente homogêneo de nanopartículas, mas também atua como uma das técnicas mais atraentes para o processamento de materiais nano-híbridos e nanocompósitos (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007).

O sistema hidrotérmico convencional consiste basicamente em um reator de aço inox com uma capsula interna de teflon, para minimizar os efeitos de ataques químicos por parte da solução, o qual é aquecido por uma fonte externa. Uma sonda interna de temperatura e uma sonda de pressão mantêm o controle do sistema, podendo operar em uma temperatura constante, a uma pressão de até 40 atm, por longos períodos. O aquecimento desse sistema funciona da seguinte forma: inicialmente, o reator hidrotérmico é aquecido por uma fonte externa, via condução térmica. Posteriormente, as regiões da solução que estão em contato com as paredes do reator irão aquecer primeiro, gerando o aparecimento de gradientes térmicos dentro do ambiente químico. Por esse motivo, correntes de convecção surgem no interior da solução, mantendo a mesma sob constante agitação até que a condição de equilíbrio térmico seja alcançada. Neste caso, o material começa a se aquecer a partir da sua superfície que transfere energia térmica para o óxido a ser processado hidrotérmicamente (LONGO et al., 2007).

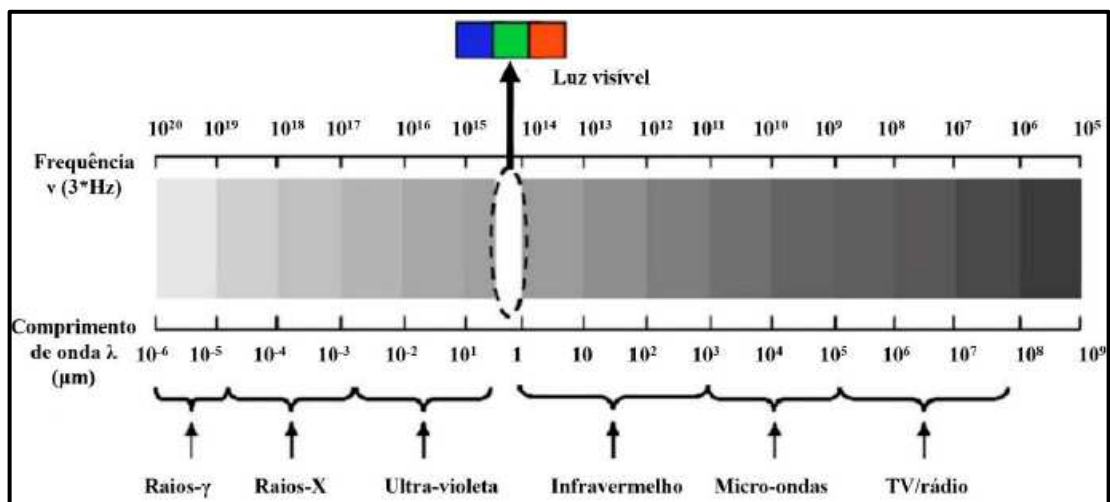
Pela síntese hidrotérmica parâmetros importantes devem ser controlados, dentre estes o pH, o tempo de reação, a temperatura de aquecimento e a presença de aditivos. O pH deve ser corrigido para uma determinada faixa para a formação de certas fases ou composições, e também afetará frequentemente o tamanho das partículas. A presença de sais pode dificultar a substituição de íons ou elementos na estrutura e pode impedir a cristalização completa. Este método de síntese apresenta vantagens quando comparado aos métodos descritos anteriormente, sendo possível obter pós finos com tamanho de partícula ajustável e morfologia uniforme, com boas propriedades de sinterização, baixa contaminação por impurezas e aglomeração controlada (WENDELBO et al., 2006). Entretanto, como a reação

ocorre em um sistema fechado, é difícil observar o processo de crescimento dos materiais. Além disso, o método hidrotérmico tem uma série de deficiências, incluindo altos requisitos de equipamento, longo tempo de reação e alto consumo de energia (MENG et al., 2016).

1.5.5. Método hidrotérmico de micro-ondas

As micro-ondas são as ondas eletromagnéticas com frequências que variam de 300 MHz a 300 GHz e com comprimentos de onda entre 1 mm e 1 m, que se encontram entre as ondas infravermelhas e de radiofrequência no espectro eletromagnético, de acordo com a Figura 8 (ZHU; CHEN, 2014).

Figura 8. Espectro eletromagnético.



Fonte: (MICHA et al., 2011).

No período da Segunda Guerra Mundial, o uso extensivo das micro-ondas teve início com a invenção do magnetron, um dispositivo capaz de gerar micro-ondas de uma frequência definida. Na década de 1950, essa radiação eletromagnética passou a ser utilizada na fabricação dos primeiros fornos domésticos de micro-ondas. A aplicação das micro-ondas para secagem, sinterização, dissolução e outras aplicações logo começou (KOMARNENI; KATSUKI, 2002). O uso da tecnologia de micro-ondas, no âmbito da Ciência dos Materiais e das Ciências da saúde, tem despertado um interesse na síntese de compostos inorgânicos e orgânicos, no tratamento térmico dos materiais em escala laboratorial ou industrial, e na

inativação de micro-organismos (PISANI JÚNIOR; TONUCCI; INNOCENTINI, 2008, SOUZA et al., 2012, MARINHO, 2017).

O efeito pelo aquecimento causado pelas micro-ondas foi acidentalmente descoberto em 1945 por Percy LeBaron Spencer, quando este percebeu que uma barra de chocolate derreteu dentro de seu bolso enquanto ele trabalhava em aplicações com radar de micro-ondas. Os radares que utilizam a tecnologia de micro-ondas usam comprimentos de onda entre 0,01 e 0,25 m da banda de micro-ondas, e grande parte da banda de micro-ondas é usada para telecomunicações. Para evitar possíveis interferências nesses usos, os comprimentos de onda usados por aparelhos de micro-ondas industriais e domésticos utilizam uma frequência para aquecimento de 2,45 GHz, com um comprimento de onda de cerca de 12,24 cm (ZHU; CHEN, 2014).

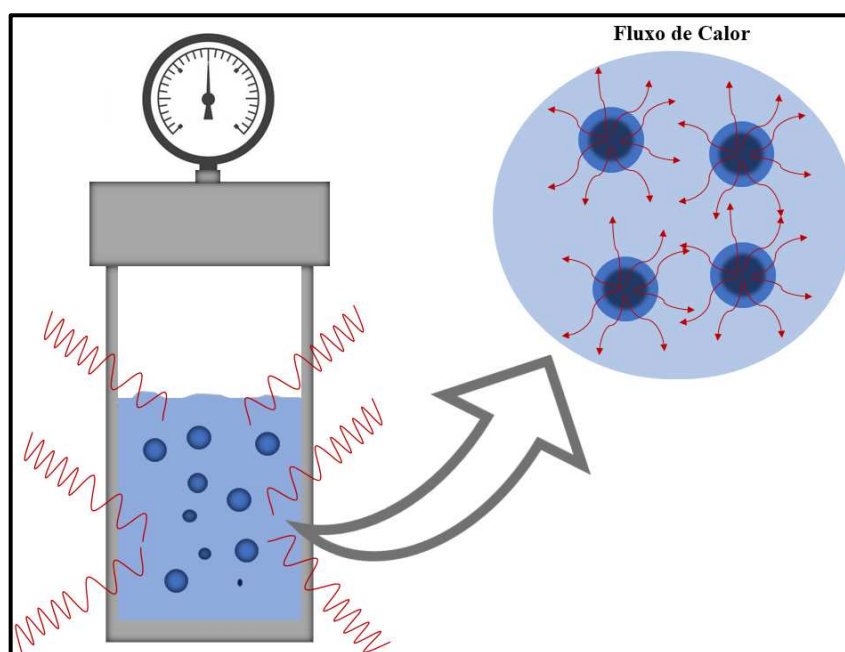
Komarneni e Roy foram os pioneiros ao utilizarem a tecnologia de micro-ondas na síntese inorgânica em 1985, por meio da obtenção de esferas de gel de titânia (KOMARNENI; ROY, 1985). Em 1992 combinaram a radiação de micro-ondas com o sistema hidrotérmico no processamento de pós cerâmicos, a fim de diminuir o gradiente térmico e aumentar a velocidade de reação (KOMARNENI; ROY; LI, 1992). A energia de micro-ondas quando associada ao sistema hidrotérmico para a síntese de materiais oferece vantagens relacionadas à redução do tempo de processamento, economia de energia e baixa poluição atmosférica.

O aquecimento do meio em um equipamento de micro-ondas acontece devido a presença de um campo elétrico. Na faixa de frequência das micro-ondas, o aquecimento envolve dois mecanismos principais, polarização dipolar e condução iônica (YANG; PARK, 2019). De forma geral, as micro-ondas aquecem qualquer tipo de material que contenha cargas elétricas em movimento, como moléculas polares ou íons condutores em um solvente ou sólido. O mecanismo de polarização dipolar acontece da seguinte forma: durante o aquecimento por micro-ondas, as moléculas polares, por exemplo as moléculas de água, tentam se orientar com o campo elétrico alternado que muda rapidamente; e dessa forma, o calor é gerado pela rotação, fricção e colisão de moléculas. Em relação à condução iônica, os íons presentes em solução se movem com mudanças constantes de direção com base na orientação do campo elétrico que está em constante flutuação, causando um aumento de temperatura local devido ao atrito e colisão (JR, 2010, ZHU; CHEN, 2014).

O aquecimento por micro-ondas possibilita que a preparação de materiais ocorra em curtos períodos de tempo, geralmente em minutos, diferente dos métodos de síntese convencionais, que necessitam de horas ou até mesmo dias. Por esse motivo, o aquecimento

por micro-ondas apresenta um custo relativamente baixo, baixo gasto de energia e alta eficiência nos processos de síntese (ZHU; CHEN, 2014). Diferentemente do método hidrotérmico convencional, o aquecimento da solução e o processamento dos materiais acontecem de forma direta e homogênea, iniciando no interior do material e posteriormente sendo transferido por toda vizinhança. Dessa forma, o gradiente térmico praticamente não existe, tendo-se assim uma nucleação homogênea e um crescimento e distribuição de partículas uniforme (LONGO et al., 2007). Na Figura 9 é ilustrado o processo de aquecimento via método hidrotérmico de micro-ondas.

Figura 9. Processo de aquecimento hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: O autor (2021).

Existem trabalhos na literatura que reportam o uso do método hidrotérmico de micro-ondas na síntese de perovskitas. GONÇALVES et al. (2015) prepararam CaTiO_3 dopado com Pr usando os métodos do precursor polimérico e método hidrotérmico de micro-ondas. Os pós preparados pelo método do precursor polimérico eram compostos por micropartículas irregulares que formaram grandes aglomerados. Já os pós preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas eram compostos por micro cubos, que não formaram grandes aglomerados, uma vez que não foram submetidos ao processo convencional de calcinação.

KOSTYUKHIN; KUSTOV; KUSTOV (2019) sintetizaram LaFeO_3 em uma única etapa via síntese hidrotérmica de micro-ondas. Em comparação com a síntese hidrotérmica

convencional, o tempo total de síntese foi drasticamente reduzido de 48 horas para 3 horas. CHYBCZYŃSKA et al. (2016) obteve microestruturas de BiFeO_3 em forma flores pelo método hidrotérmico de micro-ondas. Essas microestruturas exibiram um efeito positivo na resposta dielétrica e na condutividade elétrica da cerâmica BiFeO_3 .

WERMUTH et al. (2019) prepararam nanoestruturas de perovskita de KNbO_3 a partir de diferentes razões molares a partir de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{KOH}$ via método hidrotérmico de micro-ondas. As nanoestruturas foram obtidas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ em um tempo de síntese de 30 min. A amostra com razão molar [1:16] apresentou maior eficiência fotocatalítica, com diminuição de 23 vezes na concentração inicial rodamina B. ALAMMAR et al. (2017) sintetizaram fotocatalisadores nonométricos de SrSnO_3 por meio da síntese hidrotérmica de micro-ondas em vários líquidos iônicos. O fotocatalisadores foram obtidos em 10 min a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e todos geraram H_2 a partir de metanol em água, sem qualquer co-catalisador.

GONZALES et al. (2021) usaram o método hidrotérmico de micro-ondas para obter o ZnTiO_3 e avaliar seu potencial para aplicações em células solares. O ZnTiO_3 foi obtido a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 80 min, com posterior tratamento, variando a temperatura entre 500 e $800\text{ }^\circ\text{C}$. AMAECHI et al. (2019) relataram a síntese com o tempo de 10 min de nanopartículas de BaTiO_3 dopadas com 2,0, 4,0, 6,0 e 8,0% de Cr^{3+} pelo método hidrotérmico de micro-ondas. A amostra dopada com 4,0% de Cr^{3+} apresentou melhor fotoatividade na degradação de alaranjado de metila.

CHEN et al. (2016) relataram a síntese de nanocubóides de BaTiO_3 usando o método hidrotérmico de micro-ondas. Os nanocubóides de BaTiO_3 apresentam alta atividade fotocatalítica para a degradação da rodamina B sob irradiação ultravioleta. CHEN; CHE; YAN (2015) sintetizaram usando o método hidrotérmico de micro-ondas pós de $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ de alta pureza, boa cristalinidade e bem dispersos com um diâmetro entre 50 e 90 nm, em condições de temperatura de reação de $70\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de reação de 10 min.

GANGURDE et al. (2018) relataram as sínteses de uma série de catalisadores de SrTiO_3 dopados com rutênio (Ru) pelos métodos hidrotérmicos convencionais e por micro-ondas. A irradiação de micro-ondas diminui a temperatura e o tempo de síntese de $220\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h referente ao aquecimento convencional para $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, sem afetar a formação da perovskita. DA SILVA et al. (2013) relataram um estudo detalhado sobre a influência do tempo de tratamento hidrotérmico de micro-ondas em estruturas de longo e curto alcances em torno de átomos de Ti de pós de SrTiO_3 . As sínteses ocorreram a $140\text{ }^\circ\text{C}$ em tempos de 10, 20, 30, 40, 80 e 160 min. Os pós obtidos em 10 e 160 min apresentaram melhor atividade fotocatalítica, com uma rápida redução da concentração de rodamina B.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos:

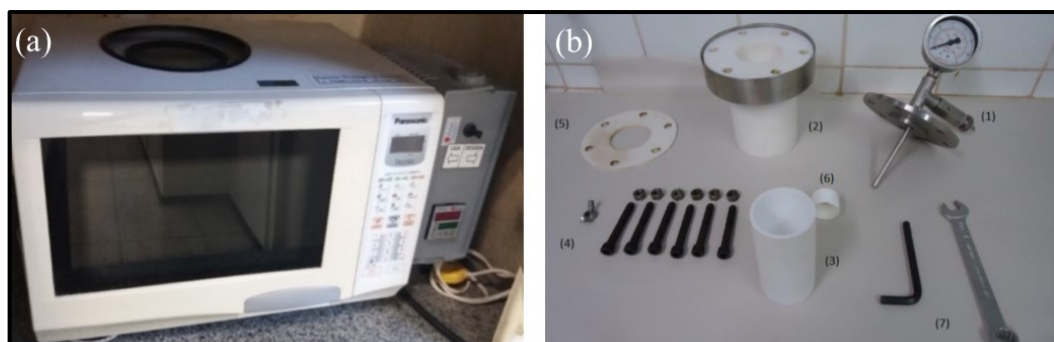
- Obter estruturas de BaTiO₃ e SrTiO₃ puras e dopadas com diferentes concentrações de íons Fe³⁺ a partir do método hidrotérmico de micro-ondas em um curto tempo de reação;
- Estudar a influência dos íons Fe³⁺ na estrutura cristalina, na morfologia e no tamanho das partículas do BaTiO₃ e do SrTiO₃;
- Estudar a influência dos íons Fe³⁺ nas propriedades fotoluminescentes das amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente trabalho, as amostras puras e dopadas de BaTiO₃ e SrTiO₃ foram sintetizadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas (HM). O sistema HM utilizado é apresentado na Figura 10 e foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic - 2,45 GHz, 800 W). A adaptação para o equipamento consiste na desativação do painel eletrônico de programação do micro-ondas convencional de forma que o funcionamento do magnetron passou a ser operado diretamente por um comando de um controlador externo de temperatura, o que proporciona melhor eficiência e controle do equipamento e das condições internas durante a síntese (LONGO et al., 2007).

O reator utilizado neste sistema é constituído de uma válvula de segurança, um manômetro de segurança e a célula reacional. Esta última é constituída de politetrafluoretileno (Teflon), uma vez que este material é transparente à ação das micro-ondas, suporta altas temperaturas, é bom isolante térmico e também é inerte às espécies químicas utilizadas como precursores nas sínteses hidrotérmicas. Por último, os componentes metálicos do sistema (tampa de aço inoxidável do reator e parafusos) foram aterrados para evitar a formação de arcos voltaicos que pudessem causar danos ao equipamento (LONGO et al., 2007, ROMEIRO, 2018).

Figura 10. (a) Sistema HM e (b) componentes e os acessórios do reator, onde [1] é parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento, [5] borracha para vedação, [6] fita veda-rosca e [7] ferramentas para vedação do reator.



Fonte: Adaptado de (ROMEIRO, 2018).

3.1. Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados nas sínteses hidrotérmicas foram de grau analítico. As empresas fornecedoras e os respectivos graus de pureza de cada precursor estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados nos processos de síntese das amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃.

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Procedência
Nitrato de bário	Ba(NO ₃) ₂	99	<i>Vetec</i>
Cloreto de estrôncio hexahidratado	SrCl ₂ .6H ₂ O	99	<i>Dinâmica</i>
Isopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	95	<i>Alfa Aesar</i>
Hidróxido de potássio	KOH	99	<i>Synth</i>
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	99	<i>Sigma-Aldrich</i>
Ácool etílico absoluto	CH ₃ CH ₂ OH	98	<i>Vetec</i>

Fonte: O autor (2021).

3.2. Síntese dos materiais

No presente trabalho, foram utilizados os íons Fe^{3+} como dopante, variando-se a concentração dos mesmos e mantendo os parâmetros de síntese, tais como, temperatura, tempo e taxa de aquecimento para todas as amostras. Os procedimentos da síntese foram realizados sob condições de alta pureza a fim de se evitar quaisquer contaminações externas.

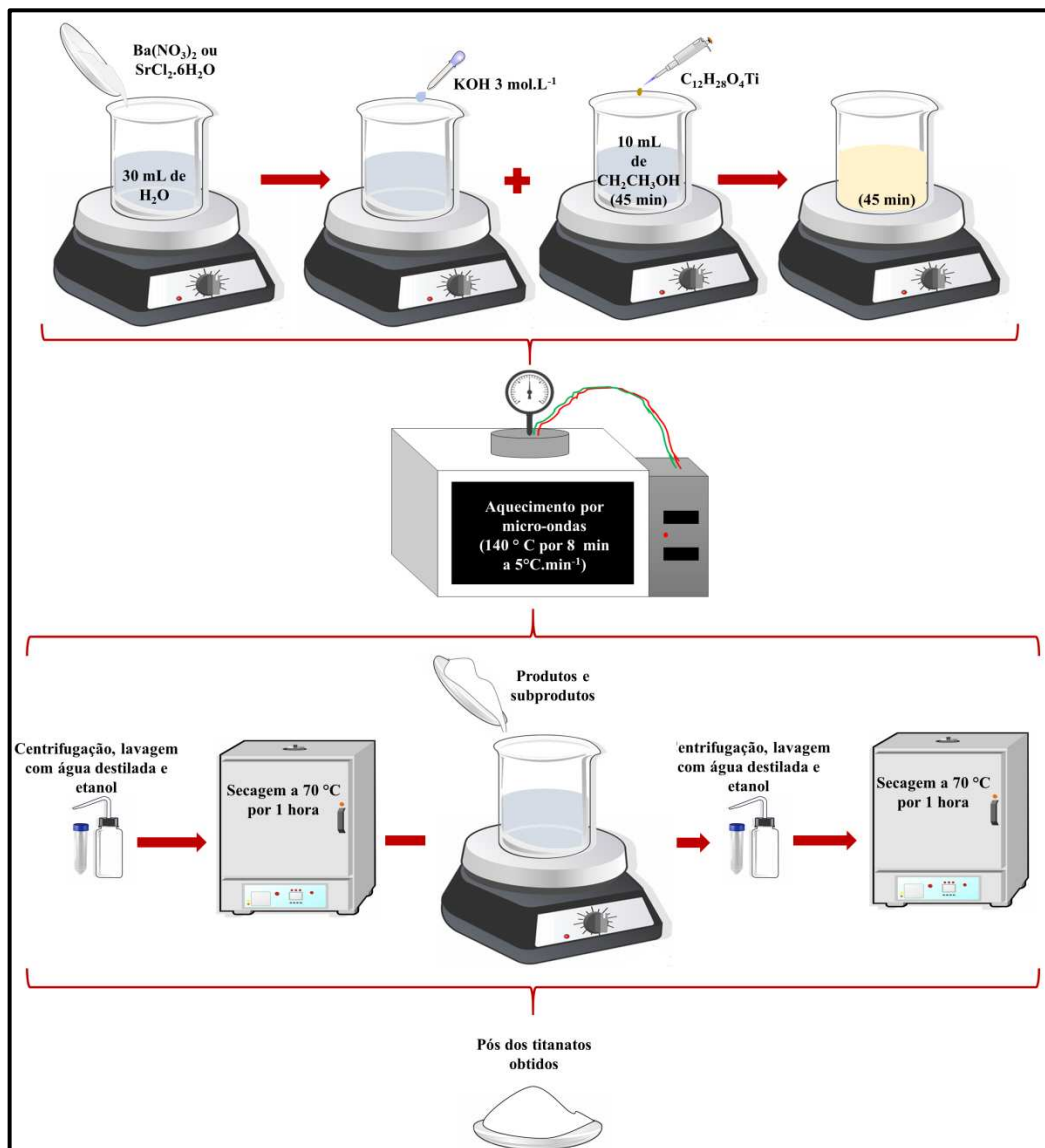
Para a síntese do titanato de bário puro, foram adicionados 0,448 g de nitrato de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a 30 mL de água destilada. A solução foi colocada sob agitação constante até a dissolução completa do sal. O pH dessa solução foi corrigido para 13 com a adição de uma solução de KOH 3 mol L^{-1} . Em outro béquer, foram adicionados 510 μL de isopropóxido de titânio a 10 mL de álcool etílico absoluto sob agitação por 45 min. Em seguida, a solução bário foi adicionada à solução de isopropóxido de titânio sob agitação por mais 45 min. A suspensão formada foi transferida para o recipiente de teflon e este, em seguida, foi inserido no reator, que posteriormente foi fechado. Sob condições hidrotérmicas de micro-ondas, o sistema reacional foi aquecido a uma temperatura de 140 °C por 8 min, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . A pressão interna da autoclave se manteve estabilizada em 3 atm.

Para a síntese do titanato de estrôncio foram adicionados 0,581 g de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 30 mL de água destilada e 649 μL de isopropóxido de titânio a 10 mL de álcool etílico absoluto. Em seguida, seguiu-se o mesmo procedimento apresentado para a síntese do titanato de bário.

As amostras dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de Fe^{3+} foram obtidas pela adição estequiométrica de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ às soluções de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, o procedimento seguiu os mesmos passos realizados nas sínteses das amostras puras.

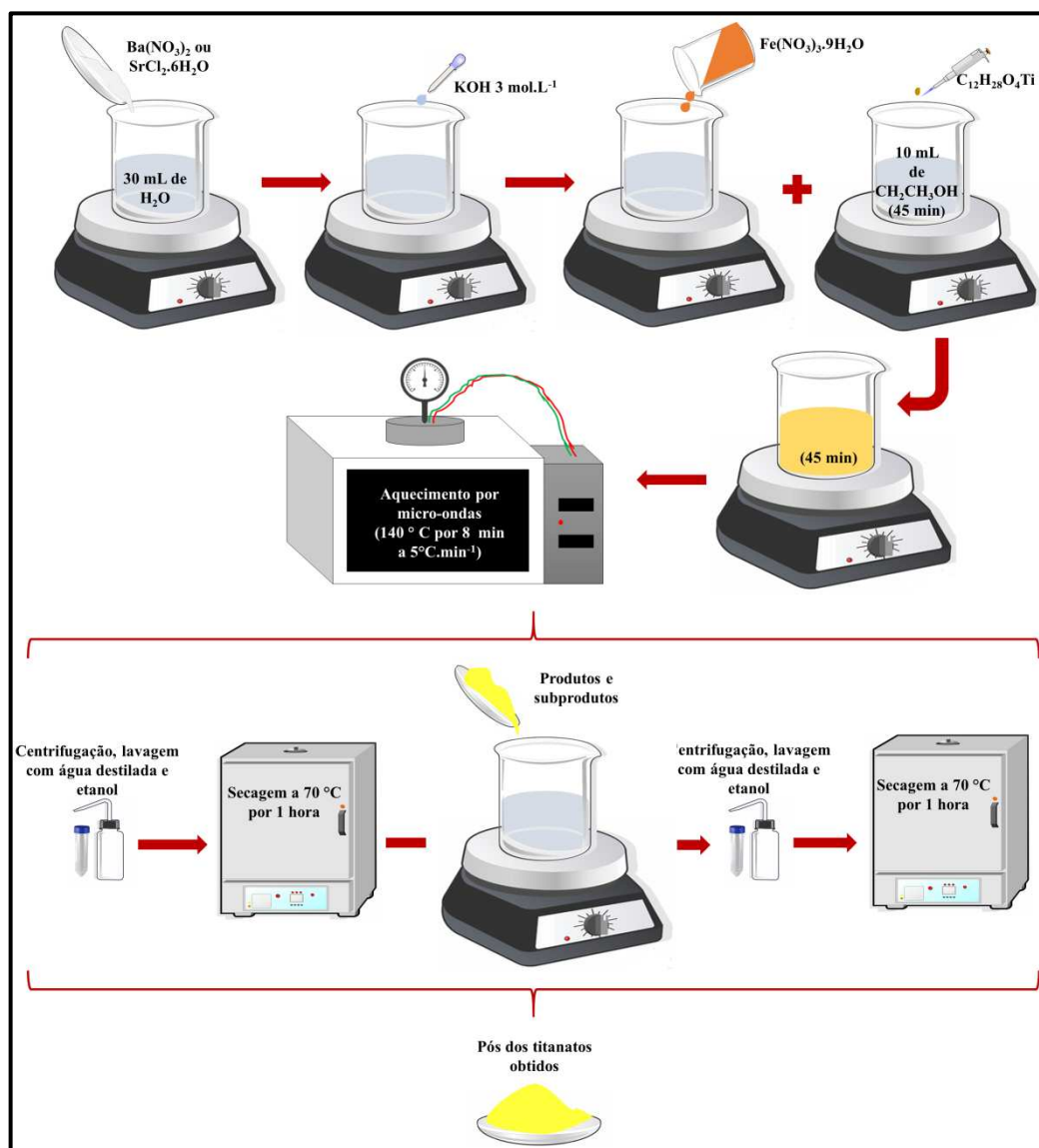
Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados repetidas vezes com água destilada e etanol e por fim, secos em estufa à 70 °C por uma hora. O meio básico durante o processo de síntese favoreceu formação de subprodutos como o carbonato de cálcio (BaCO_3) e carbonato de estrôncio (SrCO_3). A fim de separar estes subprodutos, as amostras obtidas foram lavadas com uma solução de HNO_3 1 mol L^{-1} , e posteriormente, foram centrifugados, lavados com água destilada e secos em estufa. Nas Figuras 11 e 12 seguem ilustrados os procedimentos realizados na síntese dos materiais.

Figura 11. Representação esquemática do processo de síntese para as amostras puras.



Fonte: O autor (2021).

Figura 12. Representação esquemática do processo de síntese para as amostras dopadas.



Fonte: O autor (2021).

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Caracterização por difração de raios X (DRX)

Para o estudo do comportamento da estrutura e o grau de cristalinidade das amostras sintetizadas de BaTiO_3 e SrTiO_3 puras e dopadas com íons Fe^{3+} , medidas de difratometria de raios X foram realizadas em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 30 mA. Os dados foram coletados em um intervalo

angular entre 10 a 80° no modo 2θ, com passo de 0,02° e com acumulação de 1,0 s/ponto. O padrão de difração utilizado durante as medidas foi silício (Si) cristalino. O difratômetro utilizado encontra-se no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (LMQI – UFU).

Os difratogramas de raios X obtidos foram analisados e comparados com suas fichas cristalográficas padrão JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), disponibilizadas pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

As informações sobre o tamanho de cristalito das amostras foram obtidas utilizando a equação de Debye-Scherrer, descrita pela Equação 2, onde D é o tamanho médio do cristalito, k é uma constante relacionada com a morfologia da amostra, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, θ é o ângulo de difração ou ângulo de Bragg e β o valor de largura a meia altura do pico de intensidade 100%. Antes de estimar o tamanho do cristalito, é necessário corrigir o efeito instrumental, e isso é feito por meio da equação $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, onde B é a largura a meia altura do pico de intensidade 100% e b é a largura a meia altura do pico de intensidade do padrão de silício utilizado (MUSTAPHA et al., 2019, VENKATESWARLU; CHANDRA BOSE; RAMESHBABU, 2010).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

O método de refinamento de estrutura conhecido como método Rietveld é uma ferramenta de análise estrutural para interpretação dos padrões de difração de raios X. Neste método a estrutura cristalina é refinada por meio do ajuste matemático de todo o perfil de um padrão de difração experimental a um perfil calculado (ALBINATI; WILLIS, 2006). O método foi originalmente aplicado por Hugo M. Rietveld para o refinamento das intensidades de nêutrons registradas em um comprimento de onda fixo (RIETVELD, 1967, RIETVELD, 1969). Mais tarde foi implementado para raios X com comprimento de onda fixo e depois para ângulo fixo (MALMROS; THOMAS, 1977). Por meio desse método é possível obter informações relacionadas à estrutura cristalina (parâmetros de rede (dimensão de célula unitária), volume da célula unitária e posições atômicas).

O processo de refinamento consiste no ajuste dos parâmetros utilizados na geração do padrão calculado para que este seja o mais próximo do experimental, considerando a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e as contribuições da radiação de fundo (*background*). O refinamento é considerado satisfatório quando o difratograma calculado

sobreposto ao difratograma observado apresenta uma linha de diferença correspondente a uma reta (ROMEIRO, 2014).

Para verificar a qualidade do refinamento, alguns indicadores de confiabilidade executados no método de Rietveld devem ser analisados, sendo que os mais utilizados são os índices R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} e χ^2 :

- R_{wp} - índice que indica a qualidade do refinamento, sendo descrito em função dos pontos do perfil do gráfico, como uma função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais e deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo;
- R_{exp} - refere-se ao valor estatisticamente esperado para o R_{wp} relacionando-se com o número de parâmetros refinados;
- R_{Bragg} - é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, sendo descrito como uma função das intensidades integradas (intensidade integrada relacionada com a estrutura cristalina);
- χ^2 - definido como fator de convergência ou precisão do ajuste, sendo determinado pela razão entre R_{wp} e R_{exp} . Para o refinamento ser considerado confiável, este valor deve estar o mais próximo de 1 (ALBINATI; WILLIS, 2006, JANSEN; SCHAFER; WILL, 1994).

Os difratogramas utilizados no refinamento foram obtidos em rotinas mais longas, permitindo assim maior detalhamento na varredura passo a passo ao longo de $\Delta 2\theta$. Os refinamentos foram realizados com o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) com a interface EXPGUI (LARSON; VON DREELE, 2000, TOBY, 2001). Os padrões difratométricos escolhidos foram acessados do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (Bases de estruturas cristalinas - Portal Periódicos CAPES).

3.3.2. Caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras foram realizadas com a finalidade de se observar os modos vibracionais e bandas características do sistema analisado, além de estudar a influência da inserção dos íons Fe^{3+} nas estruturas cristalinas do $BaTiO_3$ e do $SrTiO_3$. Além disso, a técnica foi utilizada na identificação da pureza das amostras, dos tipos de ligações presentes, da formação de defeitos extrínsecos (vacâncias de

oxigênio), e na obtenção de informações sobre o grau de ordem-desordem da rede cristalina a curto alcance.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente com um espectrômetro portátil *Ocean Optics* equipado com laser de $\lambda = 532$ nm, operando em 499 mW, localizado no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.3.3. Caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

Para as análises do comportamento óptico e eletrônico dos materiais sintetizados foi utilizada a espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível, com auxílio de um equipamento modelo UVPC 2501 Shimadzu com esfera de reflectância difusa em um comprimento de onda na extensão de 200-800 nm. O sulfato de bário (BaSO_4) foi utilizado como material de referência durante as análises.

Esta técnica de caracterização apresenta como resposta um espectro de reflectância *versus* o comprimento de onda na faixa do ultravioleta e/ou visível e permite o cálculo do valor da energia de *band gap* das amostras sintetizadas. As medidas foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Química de Lignocelulósicos (LFQL) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.3.4. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

A caracterização morfológica das partículas foi realizada diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de BaTiO_3 e SrTiO_3 puras e dopadas foram adquiridas em um equipamento microscópio Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários. A análise elementar qualitativa das amostras foi realizada utilizando a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), sistema OXFORD *Instruments*. O equipamento utilizado nas medidas de MEV e de análise elementar qualitativa está locado no Laboratório Multiusuário (LMIQ-UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Para realizar a contagem e determinar o tamanho médio das partículas foi utilizado o *software Image J*.

3.4.5. Fotoluminescência

Associada a outras técnicas de caracterização, a fotoluminescência permite obter informações acerca do grau de ordem e desordem das estruturas cristalinas analisadas. As amostras foram excitadas por um laser utilizando um comprimento de onda de excitação ($\lambda = 325$ nm) em um espectrômetro HORIBA Scientific acoplado a um microscópio LabRAM HR Evolution equipado com um laser de íons argônio. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

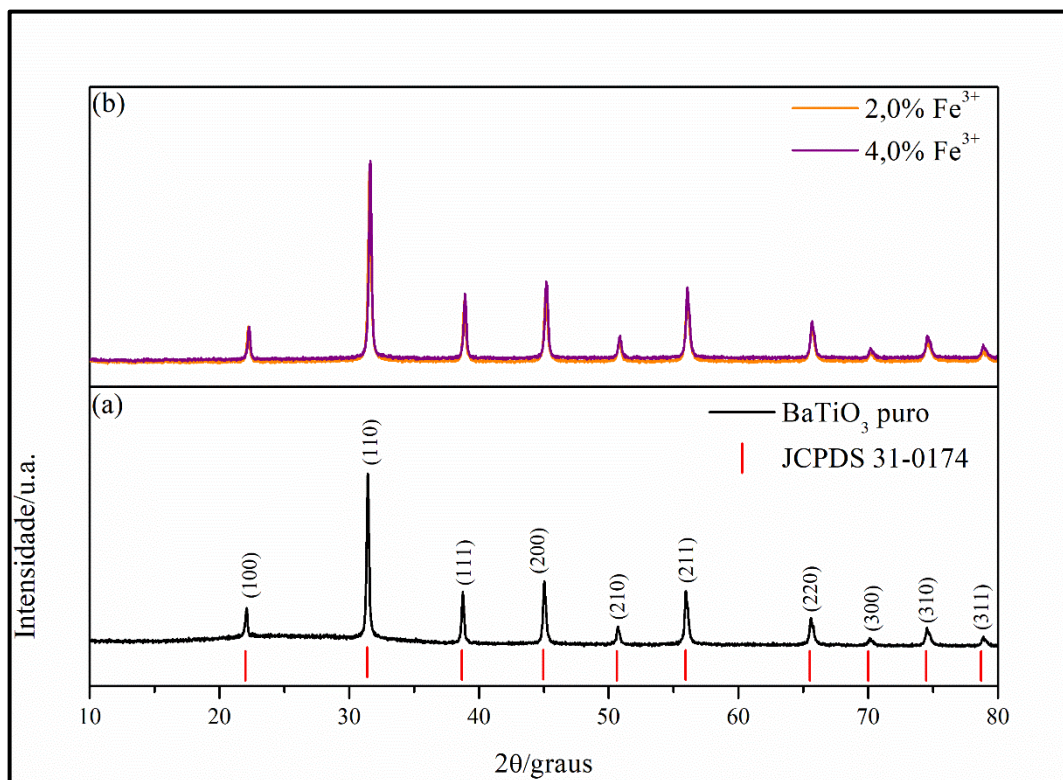
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão do trabalho são apresentados e analisados os resultados de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) e fotoluminescência para as amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃ puras e dopadas com íons Fe³⁺.

4.1. Difração de raios X (DRX)

As estruturas cristalinas das amostras obtidas foram investigadas utilizando uma técnica de caracterização estrutural, a difração de raios X, muito utilizada para análises referentes à ordem estrutural a longo alcance de compostos inorgânicos, em particular, os óxidos. Na Figura 13 são apresentados os difratogramas obtidos para amostras de BaTiO₃.

Figura 13. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de BaTiO₃ (a) pura e (b) dopada com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe³⁺.



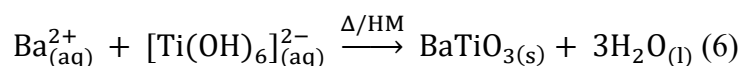
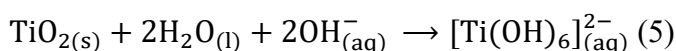
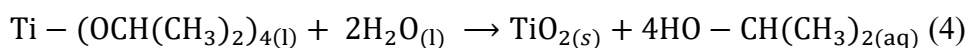
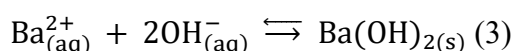
Fonte: O autor (2021).

Ao analisar os difratogramas apresentados na Figura 13 (a-b) foi observado que todas as amostras apresentaram picos de difração definidos e estreitos característicos da estrutura tetragonal do BaTiO₃, indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 31-0174 e grupo espacial *P4mm*. A ausência de picos adicionais nos difratogramas confirma que não houve formação de fase secundária, indicando que as amostras sintetizadas apresentam elevado grau de pureza. Além disso, não foram observados picos relacionados ao BaCO₃, indicando que o subproduto foi totalmente removido durante o processo de lavagem com ácido nítrico.

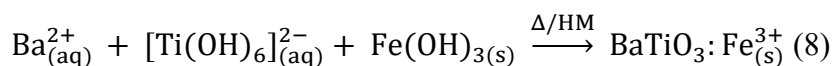
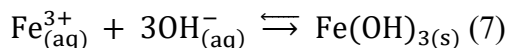
No processo de obtenção das amostras de BaTiO₃ são formadas inicialmente as espécies Ba²⁺ pela dissolução do nitrato de bário em água. Em meio básico, os íons Ba²⁺ reagem com os grupos hidroxila provenientes da solução de KOH formando o precipitado de hidróxido de bário (Ba(OH)₂). Durante o processo de agitação da mistura de Ba(OH)₂ e Ti-(OCH(CH₃)₂)₄ com álcool etílico, ocorreu a hidrólise do Ti-(OCH(CH₃)₂)₄ formando o precipitado hidróxido de titânio (TiO₂), de cor branca (GUO et. al., 2006, WANG et al.,

2002). O uso de álcool etílico como solvente neste processo teve como finalidade garantir um maior controle da taxa de hidrólise do $\text{Ti}-(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, reduzindo a disponibilidade de água neste processo (HANAOR et al., 2012, HAYASHI et al., 2010, WANG et al., 2002, ZENG, 2011). O TiO_2 reage com o excesso de íons OH^- formando o íon complexo $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$. A mistura formada pelas espécies $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ e Ba^{2+} (proveniente do $\text{Ba}(\text{OH})_2$) submetida ao aquecimento por micro-ondas resultou na formação do BaTiO_3 (GUO et. al., 2006).

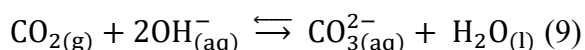
As reações que ocorrem durante o processo de síntese são descritas pelas equações (3), (4) e (5).

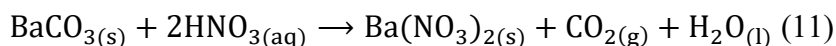
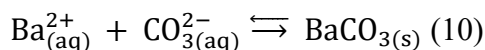


As reações químicas envolvidas na síntese das amostras de BaTiO_3 dopadas com íons Fe^{3+} são apresentadas a partir do precursor utilizado, o nitrato de ferro (III). Inicialmente o precursor foi solubilizado em água e em seguida adicionado à solução de nitrato de bário. Em meio alcalino, os íons Fe^{3+} formam o precipitado de hidróxido de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), da cor laranja e a partir do aquecimento por micro-ondas, o precipitado de ferro (III) e as espécies $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ e Ba^{2+} levam a formação do BaTiO_3 com íons Fe^{3+} incorporados em sua rede. O produto obtido é da cor amarela e o seu processo de formação é descrito pelas equações (7) e (8).



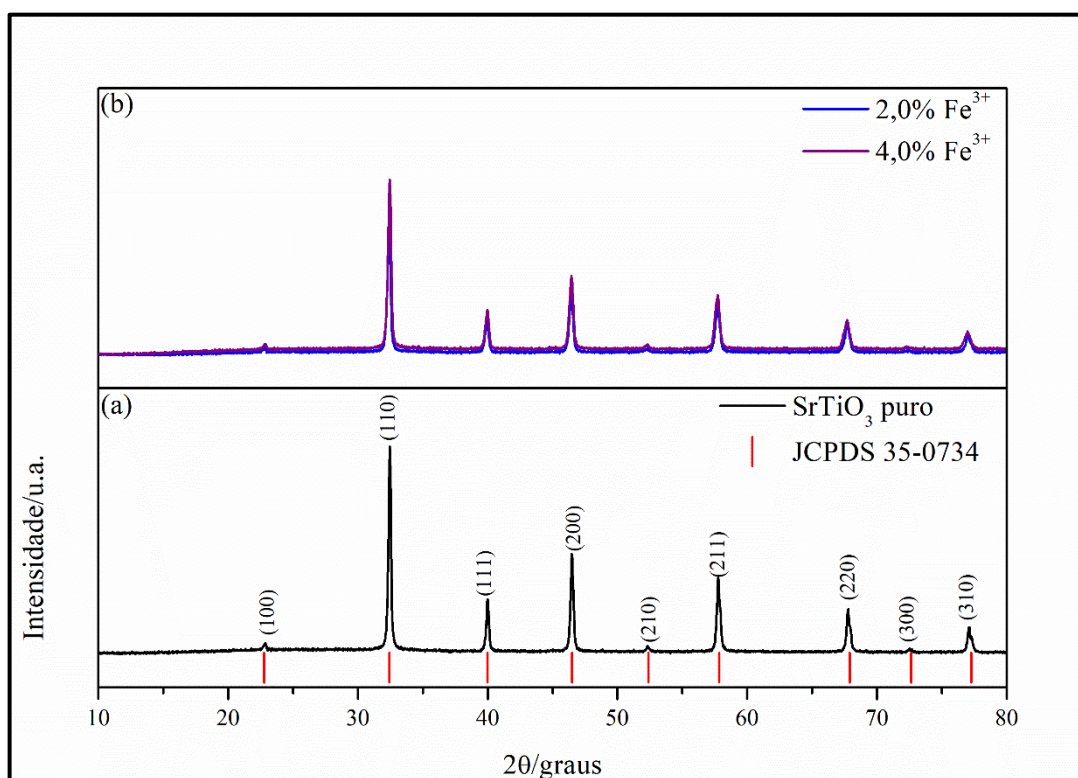
Além do BaTiO_3 , o meio alcalino favoreceu a formação do carbonato de bário (BaCO_3) (GUO et al., 2006). O BaCO_3 na presença de ácido nítrico formou o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CO_2 e água. A formação e a reação deste subproduto com ácido nítrico são descritas pelas equações (9) e (10) e (11).





Na Figura 14 são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras de SrTiO_3 .

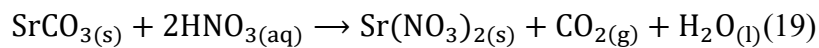
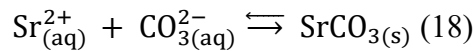
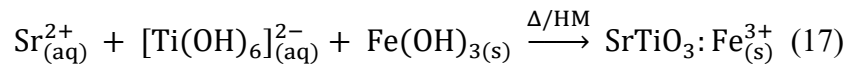
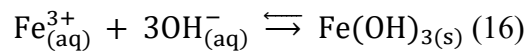
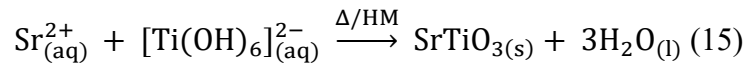
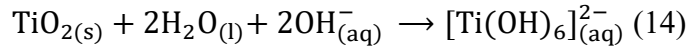
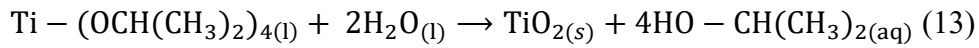
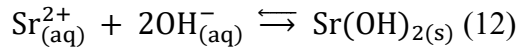
Figura 14. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de SrTiO_3 (a) pura e (b) dopada com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} .



Fonte: O autor (2021).

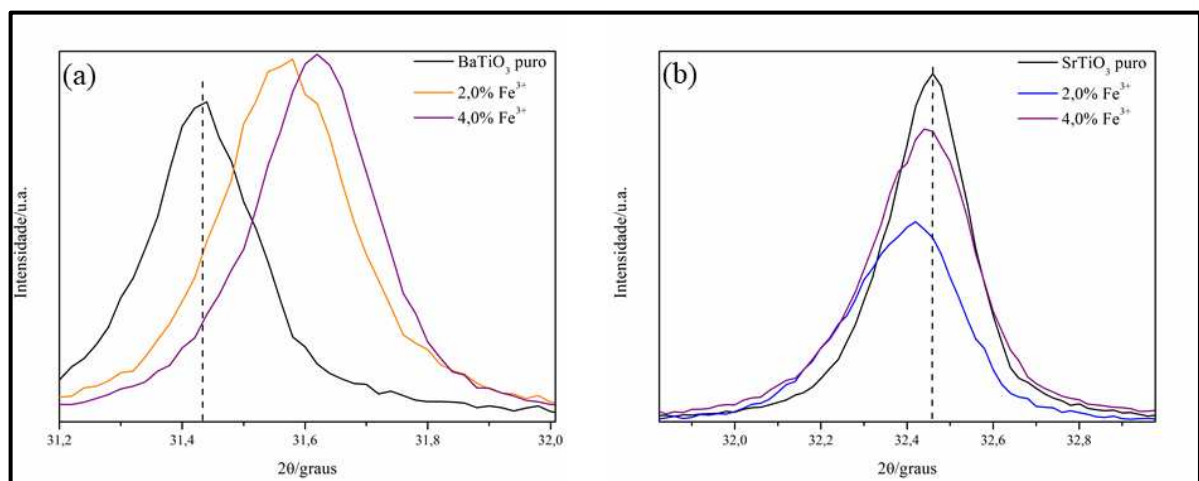
Pode-se observar a partir dos difratogramas da Figura 14 (a-b) que todas as amostras apresentaram picos de difração definidos e estreitos característicos da estrutura cúbica do SrTiO_3 , indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 35-0734 e grupo espacial $Pm3m$. Assim como nos difratogramas das amostras de BaTiO_3 , não foram observados picos adicionais, confirmando a ausência de fase secundária, indicando que as amostras de SrTiO_3 apresentam elevado grau de pureza. Picos adicionais referentes à formação do SrCO_3 não foram observados, indicando a total remoção desse subproduto no processo de lavagem com ácido nítrico.

Os processos de obtenção das amostras de SrTiO₃ e BaTiO₃ são semelhantes. A reação envolvida no processo de síntese das amostras de SrTiO₃ são descritas pelas equações (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18) e (19).



A região ampliada do pico de maior intensidade referente ao plano cristalino *hkl* (110) das amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃ é mostrada na Figura 15.

Figura 15. Região ampliada do pico (110) nos difratogramas de raios X das amostras puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe³⁺ de BaTiO₃ (a) e SrTiO₃ (b).



Fonte: O autor (2021).

Por meio da ampliação, Figura 15 (a-b), pode-se observar o efeito da incorporação dos íons dopantes na matriz do BaTiO₃ e do SrTiO₃. Foi observado nos difratogramas das

amostras dopadas de BaTiO₃ um deslocamento de valores de 2θ do pico (110) para maiores ângulos em comparação com a amostra pura, enquanto que para as amostras dopadas de SrTiO₃ foi observado nos difratogramas um deslocamento de valores de 2θ do pico (110) para menores ângulos em comparação com a amostra pura. Esse comportamento está relacionado com alterações causadas aos parâmetros da célula unitária devido à inserção de dopantes na rede cristalina do BaTiO₃ e SrTiO₃. A Tabela 3 apresenta os raios dos cátions presentes nas estruturas estudadas neste trabalho e o raio dos cátions.

Tabela 3. Valores dos raios iônicos e os números de coordenação (NC) dos cátions presentes nas estruturas dos materiais sintetizados neste trabalho, segundo a literatura.

Cátion	Raio/ Å	NC
Ba ²⁺	1,61	12
Sr ²⁺	1,44	12
Fe ³⁺ spin alto	0,65	6
Fe ³⁺ spin baixo	0,55	6
Ti ⁴⁺	0,60	6

Fonte: (LIN et al., 2013, LIN; SHI, 2012; LI et al., 2019, YAKOUT, 2020).

O íon Fe³⁺ possui 5 elétrons em seus orbitais *d*, apresentando dessa forma estados de spin baixo e alto. Em seu estado de spin baixo o íon Fe³⁺ apresenta raio iônico de 0,55 Å, enquanto que em seu estado de spin alto o raio iônico é de 0,64 Å (Tabela 3) (LIN et al., 2013, YAKOUT, 2020). No processo de dopagem dos titanatos, os íons Fe³⁺ irão substituir preferencialmente os íons Ti⁴⁺ (0,60 Å), de raio iônico semelhante. Portanto, as perturbações a longo alcance observadas nos difratogramas das amostras são provavelmente dependentes do estado de spin dos íons dopantes.

REDHU et al. (2020) obtiveram cerâmicas de titanato de bário e cálcio dopadas com íons Fe³⁺ utilizando o método de síntese de estado sólido, com um tempo de síntese de 4 horas e uma temperatura de calcinação de 1100 °C. As cerâmicas dopadas com íons Fe³⁺ apresentaram comportamento semelhante aos das amostras dopadas de BaTiO₃ obtidas no presente trabalho. Os autores sugerem que o deslocamento do pico (110) em direção a um ângulo maior de difração é um indicativo de que os íons Fe³⁺ causaram uma diminuição no espaçamento interplanar e no volume de célula unitária da rede do BaTiO₃. Este

comportamento pode ser atribuído a substituição dos íons Ti^{4+} , de raio iônico maior (0,60 Å) pelos íons Fe^{3+} , de raio iônico menor (0,55 Å - spin baixo).

O deslocamento para menores ângulos do pico (110) nos difratogramas das amostras de SrTiO_3 indicam que presença do íons Fe^{3+} causaram um aumento no espaçamento interplanar e no volume de célula unitária da rede de SrTiO_3 . Esse comportamento foi relatado por DA SILVA et al., (2012), que justificaram o aumento esperado do volume da célula unitária com a substituição parcial dos íons Ti^{4+} pelos íons Fe^{3+} (0,64 Å - spin alto).

Como mencionado anteriormente, quebras na simetria da estrutura ideal das perovskitas podem ocorrer devido ao tamanho dos raios dos íons, afetando dessa forma a estabilidade da estrutura do material e conseqüentemente resultando na formação de perovskitas com estruturas de menor simetria. Para verificar a estabilidade das estruturas dos materiais sintetizados foi calculado o fator de tolerância (t) por meio da equação desenvolvida por Goldschmidt, que foi descrita na introdução deste trabalho pela equação (1) (GOLDSCHMIDT, 1927, HUANG et al., 2020). Baseado nos resultados apresentados nos difratogramas de raios X, foi considerado no cálculo do fator de tolerância para amostras de BaTiO_3 o raio iônico de 0,55 Å para os íons Fe^{3+} spin baixo e de 1,61 Å para os íons Ba^{2+} . Para as amostras de SrTiO_3 foi considerado o raio iônico de 0,65 Å para os íons Fe^{3+} spin alto e de 1,44 Å para os íons Sr^{2+} . Os raios iônicos do Ti^{4+} e do O^{2-} utilizados nos cálculos são 0,60 Å e 1,40 Å, respectivamente. Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos nos cálculos do fator de tolerância para as amostras sintetizadas.

Tabela 4. Fator de tolerância (t) calculado para as amostras de BaTiO_3 e SrTiO_3 .

Amostras	T
BaTiO ₃ puro	1,0642
BaTiO ₃ - 2,0% Fe ³⁺	1,0647
BaTiO ₃ - 4,0% Fe ³⁺	1,0652
SrTiO ₃ puro	1,0041
SrTiO ₃ - 2,0% Fe ³⁺	1,0036
SrTiO ₃ - 4,0% Fe ³⁺	1,0031

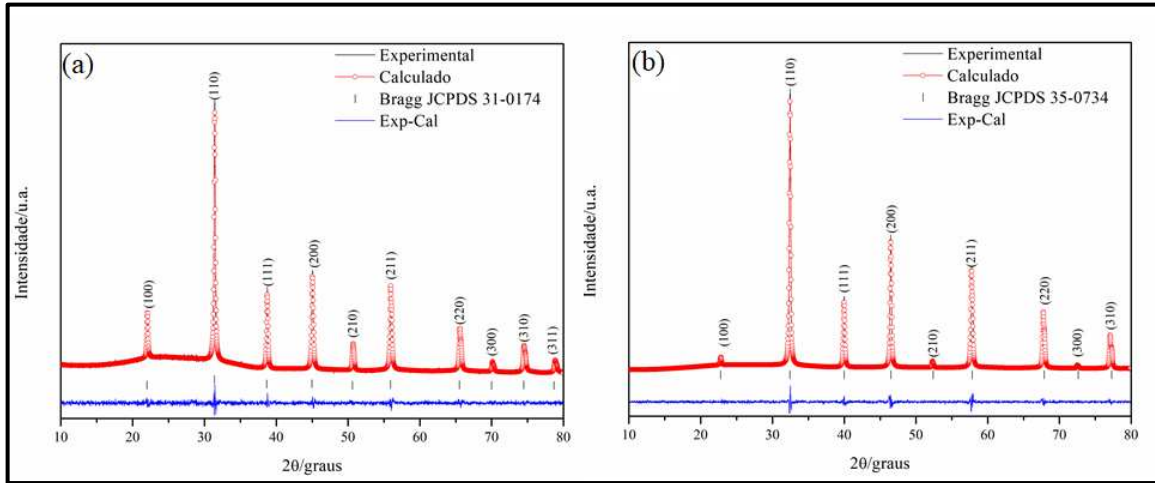
Fonte: O autor (2021).

Analisando os resultados da Tabela 4, observa-se que um pequeno aumento nos valores do fator de tolerância para as amostras de BaTiO_3 dopadas com íons Fe^{3+} . Esse

pequeno aumento é induzido pela substituição parcial dos íons Ti^{4+} pelos íons Fe^{3+} baixo spin na estrutura desse material. Um fator de tolerância muito acima da unidade pode implicar na formação de uma estrutura hexagonal, entretanto, a pequena quantidade do dopante não foi o suficiente para causar uma quebra na estrutura tetragonal das amostras de BaTiO_3 , visto que não foi observado a presença de uma fase secundária nos difratogramas de raios X. Além disso, os valores obtidos para o fator de tolerância se encontram dentro dos limites aceitáveis, entre 0,78 e 1,13 (GOLDSCHMIDT, 1927, HUANG et al., 2020). Alguns trabalhos na literatura relatam a presença de uma fase secundária hexagonal ao inserir os íons Fe^{3+} em concentrações muito altas em perovskitas como o BaTiO_3 (CORTÉS-VEJA; MONTERO-TAVERA; YAÑEZ-LIMÓN, 2020, KHIRADE et al., 2016, KHIRADE et al., 2015). Analisando os valores do fator de tolerância para amostras de SrTiO_3 observa-se uma pequena diminuição para as amostras dopadas, indicando que os íons Fe^{3+} alto spin causaram a estabilização da estrutura cúbica desse material. Os valores também se encontram dentro dos limites aceitáveis. Em situações em que a concentração de íons Fe^{3+} é muito alta o fator de tolerância pode aumentar, indicando desvios da estrutura cúbica do SrTiO_3 (LI et al., 2019).

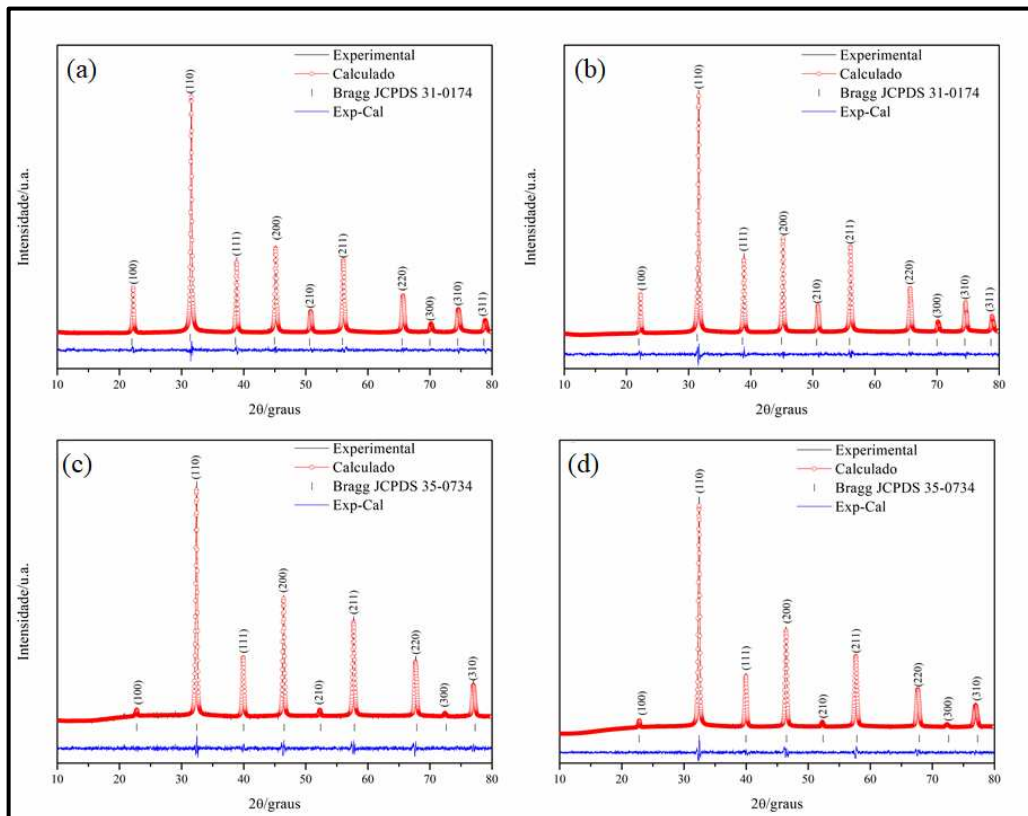
Os parâmetros de rede foram determinados por meio do refinamento dos difratogramas de raios X experimentais pelo método Rietveld utilizando o programas GSAS. Neste método, a estrutura cristalina foi refinada com o intuito de que o difratograma calculado se equiparasse ao máximo ao difratograma observado experimentalmente, representando dessa forma a melhor resolução para o refinamento cristalino e para a estrutura real. Os gráficos obtidos a partir do método de refinamento Rietveld para as amostras de BaTiO_3 e SrTiO_3 estão ilustrados nas Figuras 16 e 17. Tais gráficos apresentam o perfil de difração calculado, o perfil obtido experimental, a diferença entre o perfil calculado e o perfil de difração experimental e as posições cristalográficas de cada fase presente nos materiais. Os dados de confiabilidade obtidos para as amostras são apresentados na Tabela 5.

Figura 16. Difratogramas resultantes dos dados obtidos pelo método de refinamento Rietveld para as amostras puras de BaTiO₃ (a) e SrTiO₃ (b).



Fonte: O autor (2021).

Figura 17. Difratogramas resultantes dos dados obtidos pelo método de refinamento Rietveld para as amostras dopadas com 2,0% e 4,0% em mol de íons Fe³⁺ de BaTiO₃ (a-b) e SrTiO₃ (c-d).



Fonte: O autor (2021).

Tabela 5. Coeficientes de confiabilidade obtidos para cada amostra sintetizada.

Amostras	R _{wp} (%)	R _p (%)	R _{Bragg} (%)	χ^2
BaTiO ₃ puro	4,79	4,47	7,42	1,15
BaTiO ₃ - 2,0% Fe ³⁺	4,35	4,05	3,24	1,25
BaTiO ₃ - 4,0% Fe ³⁺	4,93	4,67	8,61	1,30
SrTiO ₃ puro	4,88	4,14	5,32	1,24
SrTiO ₃ - 2,0% Fe ³⁺	4,46	4,07	7,55	1,22
SrTiO ₃ - 4,0% Fe ³⁺	4,41	3,97	5,38	1,23

Fonte: O autor (2021).

Os gráficos de refinamento de Rietveld apresentados nas Figuras 16 e 17 apresentaram uma boa correlação entre os padrões de difração experimentais e calculados, assim como, entre as intensidades e as posições de cada um dos picos de Bragg. Os padrões de difração teóricos foram obtidos das fichas padrões cristalográficas JCPDS 31-0174 (BaTiO₃) e JCPDS 35-0734 (SrTiO₃) do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (Bases de estruturas cristalinas - Portal Periódicos CAPES). Os valores dos coeficientes de confiabilidade (R_{wp}, R_p, R_{Bragg} e χ^2) apresentados nas Tabelas 5 estão dentro dos parâmetros aceitáveis para um bom refinamento.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os valores dos parâmetros de rede calculados por meio do método de refinamento Rietveld para as amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃ sintetizadas neste trabalho.

Tabela 6. Valores dos parâmetros de rede obtidos para as amostras de BaTiO₃ por meio do método Rietveld.

Amostras	a=b/Å	c/Å	V/Å ³
BaTiO ₃ puro	4,0254(5)	4,0216(4)	65,166(9)
BaTiO ₃ - 2,0% Fe ³⁺	4.0284(2)	4,0325(2)	65,440(6)
BaTiO ₃ - 4,0% Fe ³⁺	4.0295(3)	4.0370(4)	65,552 (6)

Fonte: O autor (2021).

Tabela 7. Valores dos parâmetros de rede obtidos para as amostras de SrTiO₃ por meio do método Rietveld.

Amostras	a=b=c (Å)	V/Å ³
SrTiO ₃ puro	3.9142(4)	59,970(3)
SrTiO ₃ - 2,0% Fe ³⁺	3.9158(7)	60,044(7)
SrTiO ₃ - 4,0% Fe ³⁺	3.9244(1)	60,440(6)

Fonte: O autor (2021).

Analisando os resultados da Tabela 6, observa-se um discreto aumento nos valores dos parâmetros de rede e conseqüentemente, um aumento nos valores de célula unitária das amostras de BaTiO₃ que deve ser atribuído a inserção dos íons Fe³⁺ na estrutura desse material. Entretanto, tal resultado não está em concordância com o que foi observado ao se ampliar o pico de difração de maior intensidade das amostras de BaTiO₃. Os valores de célula unitária deveriam diminuir com a dopagem com íons Fe³⁺ spin baixo devido à substituição parcial dos íons Ti⁴⁺, de raio iônico 0,60 Å, pelos íons Fe³⁺, de raio iônico 0,55 Å. REDHU et al. (2020) relataram tal comportamento em uma de suas amostras de titanato de bário e cálcio dopada com 2,0% de Fe³⁺. Segundo os autores, provavelmente essa concentração de ferro favoreça a presença de íons Fe³⁺ spin alto, de raio iônico 0,65 Å, causando dessa forma uma expansão no volume de célula unitária da amostra dopada com 2,0% de Fe³⁺.

Na Tabela 7 também foi observado um aumento nos valores dos parâmetros de rede de célula unitária das amostras de SrTiO₃. Esse aumento também é atribuído à substituição preferencial dos íons Ti⁴⁺ pelos íons Fe³⁺ spin alto, estando de acordo com o deslocamento para menores ângulos do pico de difração de maior intensidade. Esse comportamento foi relatado em artigos descritos na literatura (DA SILVA et al., 2012, SRIVASTAVA et al., 2018). Portanto, os valores apresentados nas Tabelas 6 e 7 indicam que a inserção dos íons Fe³⁺ gerou distorções na rede cristalina do BaTiO₃ e SrTiO₃, dado que a dopagem provocou um aumento nos valores dos parâmetros de rede e de célula unitária.

Na Tabela 8 são apresentados os valores de largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (D) calculados para o pico referente ao plano (110) nos difratogramas das amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃.

Tabela 8. Valores de largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (D) referentes ao pico (110) dos difratogramas das amostras BaTiO₃ e SrTiO₃.

Amostras	FWHM	D/nm
BaTiO ₃ puro	0,20	77,0
BaTiO ₃ - 2,0% Fe ³⁺	0,25	46,0
BaTiO ₃ - 4,0% Fe ³⁺	0,23	52,5
SrTiO ₃ puro	0,22	58,3
SrTiO ₃ - 2,0% Fe ³⁺	0,30	33,4
SrTiO ₃ - 4,0% Fe ³⁺	0,28	37,4

Fonte: O autor (2021).

Os valores FWHM calculados para amostras dopadas e o alargamento observado para o pico referente ao plano (110) indicam que a inserção do dopante na rede cristalina do BaTiO₃ e SrTiO₃ provocou uma maior desorganização estrutural a longo alcance, influenciando dessa forma na cristalinidade desses materiais. Tal fato está mais evidenciado para as amostras dopadas com 2,0% em mol de íons Fe³⁺. O alargamento e definição dos picos também estão relacionados ao tamanho de cristalito (D) dos materiais. Os valores de D das amostras foram calculados por meio da equação de Debye-Scherrer e foi utilizado o valor de FWHM do pico de maior intensidade referente ao plano (110). Além disso, foi empregado para a constante de proporcionalidade k o valor usual de 0,9 para partículas esféricas (PERUMAL; ATHIKESAVAN; NAIR, 2018, TIHTIH et al., 2020).

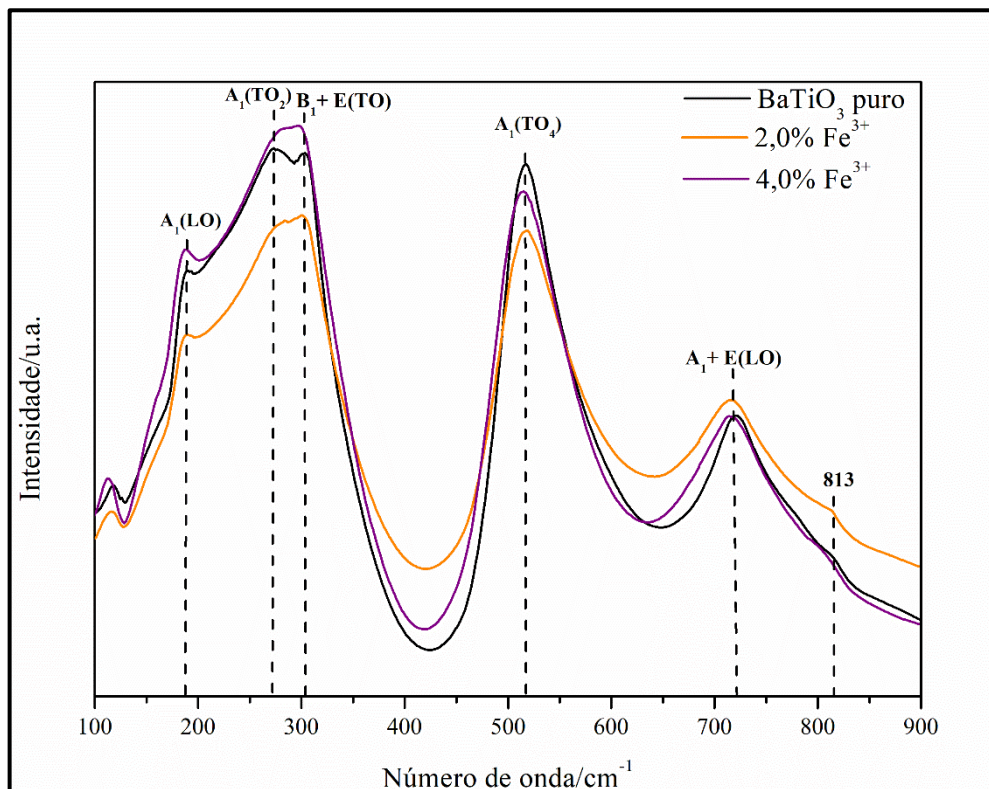
Os dados apresentados na Tabela 8 mostram que houve uma diminuição significativa nos valores de tamanho de cristalito para as amostras dopadas quando comparados com os valores das amostras puras. É possível observar que o alargamento do pico de maior intensidade das amostras dopadas ocorre principalmente devido à diminuição de D, sendo mais evidente nas amostras dopadas com 2,0% em mol de íons Fe³⁺. Esses resultados indicam que a presença do dopante inibe o crescimento do cristalito, possivelmente pela geração de tensões na rede cristalina desses materiais. Tal comportamento foi relatado por UPADHYAY et al. (2011) ao estudar a resposta fotoeletroquímica de amostras de BaTiO₃ dopadas com íons Fe³⁺, sendo o tamanho de cristalito calculado para amostras sintetizadas com diferentes temperaturas de sinterização. A dopagem das amostras de BaTiO₃ com íons Fe³⁺ causou uma diminuição nos tamanhos de cristalito calculados. DA SILVA et al. (2009) relataram uma diminuição no tamanho de cristalito calculado para amostras de SrTiO₃ dopadas com íons

Fe^{3+} obtidas pelo método dos precursores poliméricos. A substituição dos íons Ti^{4+} pelos Fe^{3+} na rede cristalina desse material causou uma diminuição no tamanho de cristalito de 36 nm para 28 nm.

4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas de espectroscopia e espalhamento Raman foram realizadas com a finalidade de obter informações estruturais a curto alcance, isto é, de ordem local, e com o objetivo de compreender os possíveis efeitos causados pela inserção dos íons Fe^{3+} na rede cristalina do BaTiO_3 e do SrTiO_3 . Os espectros de espalhamento Raman das amostras de BaTiO_3 são apresentados na Figura 18.

Figura 18. Espectros de espalhamento Raman das amostras de BaTiO_3 pura e dopada com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} .



Fonte: O autor (2021).

O BaTiO_3 com simetria cúbica apresenta quinze graus de liberdade para vibração, que são compostos por um modo acústico F_{1u} triplamente degenerado e três modos ópticos F_{2u}

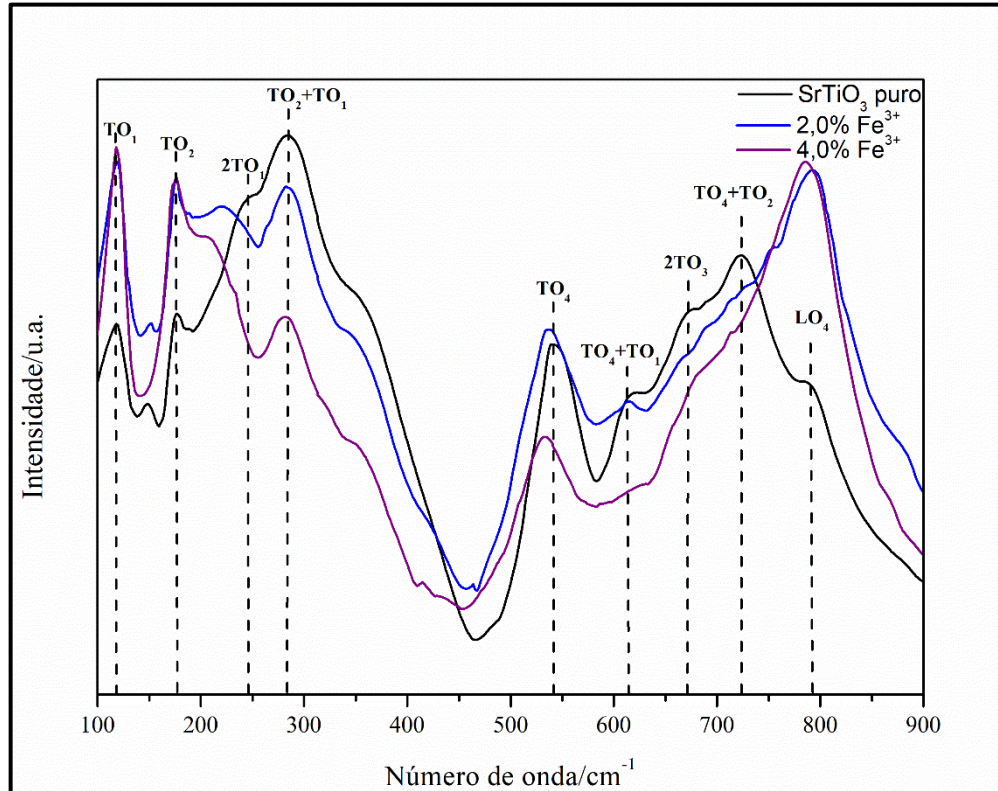
triplamente degenerados. Na fase tetragonal, o modo F_{1u} se divide em três modos A_1 mais três modos E, e o modo F_{2u} é dividido em B_1 e em mais um modo E devido à polarização entre titânio e íons de oxigênio, enquanto na fase cúbica nem o modo F_{1u} nem o F_{2u} estão ativos. Os modos E e A_1 são divididos em componentes longitudinais (LO) e transversais (TO) devido às forças eletrostáticas de longo alcance associadas à ionicidade da rede. Dessa forma, os modos ativos de Raman para a uma estrutura tetragonal de $BaTiO_3$ são $4E (TO + LO) + 3A_1 (TO + LO) + B_1 (TO + LO)$ (JOSHI et al., 2006, KHEDHRI et al., 2019).

Analisando os espectros Raman das amostras de $BaTiO_3$ (Figura 18) foram observados cinco modos vibracionais localizados em 188, 271, 305, 517 e 720 cm^{-1} . A banda em torno de 188 cm^{-1} é atribuída ao modo A_1 (LO), as bandas em 271 e 517 cm^{-1} são atribuídas aos modos A_1 (TO), a banda em 305 cm^{-1} é atribuída ao modo ($B_1 + E$ (TO)) e a banda em 720 cm^{-1} é atribuído ao modo ($A_1 + E$ (LO)). O modo vibracional em 188 cm^{-1} geralmente é observado em casos de tensão interna ou defeitos de rede da amostra. Os modos vibracionais em 305 e 720 cm^{-1} são observáveis apenas para a estrutura tetragonal do $BaTiO_3$. O modo $B_1 + E$ (TO) é atribuído às regiões não centrossimétricas decorrentes do deslocamento dos átomos de titânio do octaedro de TiO_6 , sugerindo distorções estruturais intrínsecas no sistema tetragonal do $BaTiO_3$. A banda de baixa intensidade observada em 813 cm^{-1} nos espectros das amostras dopadas, mais evidente na amostra dopada com 2,0% em mol de íons Fe^{3+} , é atribuída a vacâncias de oxigênio resultantes de mecanismos de compensação de carga causados pela substituição aliovalente de Ti^{4+} por Fe^{3+} (KÜÇÜK et al., 2018, AMAECHI et al., 2021).

Como os íons Fe^{3+} substituem parte dos íons Ti^{4+} mudanças nas bandas dos espectros Raman podem ser observadas devido as distorções a curto alcance. O espectro da amostra dopada com 2,0% em mol de íons Fe^{3+} apresentou uma redução na intensidade da banda em 305 cm^{-1} quando comparado com o espectro da amostra pura. Já no espectro referente a amostra dopada com 4,0% em mol de íons Fe^{3+} a banda praticamente desapareceu. AMAECHI et al. (2021) relataram comportamento semelhante em suas amostras de $BaTiO_3$ dopadas com íons Fe^{3+} obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas durante 30 minutos. Os autores atribuíram a redução da intensidade da banda localizada 305 cm^{-1} a perda de tetragonalidade causada pela presença do dopante na estrutura, indicando assim uma redução na ferroeletricidade do material.

Os espectros de espalhamento Raman das amostras de $SrTiO_3$ são apresentados na Figura 19.

Figura 19. Espectros de espalhamento Raman das amostras de SrTiO₃ pura e dopada com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe³⁺.



Fonte: O autor (2021).

Segundo a teoria de grupos, os fônons de SrTiO₃ têm modos ópticos que são três vezes degenerados. Sendo assim, os modos vibracionais são $3F_{1u} + F_{2u}$, onde o F_{2u} não é ativo nem no infra vermelho e nem no Raman, e F_{1u} é apenas ativo no infra vermelho. No SrTiO₃ os modos Raman de primeira ordem são simetricamente proibidos devido à regra de seleção $q_o=0$ próximo ao centro da zona de Brillouin. Os modos de primeira ordem são vistos no espectro Raman do SrTiO₃ devido à quebra da regra de seleção. Estudos mostram que outras tensões, limites de grãos, vacâncias de oxigênio e a presença de impurezas também desempenham papel importante para a ativação do espalhamento Raman de primeira ordem (JAYABAL et al., 2014).

Ao analisar o espectro Raman referente à amostra de SrTiO₃ pura (Figura 19), foram observados modos vibracionais de primeira e segunda ordem. As bandas localizadas em 118, 175, 540 e 792 cm⁻¹ são atribuídas respectivamente aos modos vibracionais de primeira ordem TO₁, TO₂, TO₄ e LO₄. As outras cinco bandas localizadas em 240, 282, 614, 699 e 722 são atribuídas respectivamente aos modos vibracionais de segunda ordem 2TO₁, TO₂+TO₁, TO₄

+ TO_1 , $2TO_3$ e $TO_4 + TO_2$ (JAYABAL et al., 2014, LI et al., 2014). Os modos TO_1 e LO_1 são produzidos pelo movimento dos íons Ti^{4+} contra as vibrações do oxigênio, os modos TO_2 e LO_2 surgem devido às vibrações dos íons Sr^{2+} e os modos TO_4 e LO_4 surgem devido às vibrações do oxigênio no octaedro TiO_6 (JYOTHI; GOPCHANDRAN, 2020). Nas amostras dopadas os modos vibracionais $2TO_1$ e $TO_4 + TO_2$ se encontram deslocados. Esse deslocamento é um indicativo de que a presença dos íons Fe^{3+} causaram distorções a curto alcance na estrutura das amostras de $SrTiO_3$. A banda de baixa intensidade localizada em 148 cm^{-1} , entre os modos vibracionais TO_1 e TO_2 , pode ser atribuída a traços de Sr_2CO_3 (FUENTES et al., 2015). Essa banda desapareceu na amostra dopada com 4,0% em mol de íons Fe^{3+} .

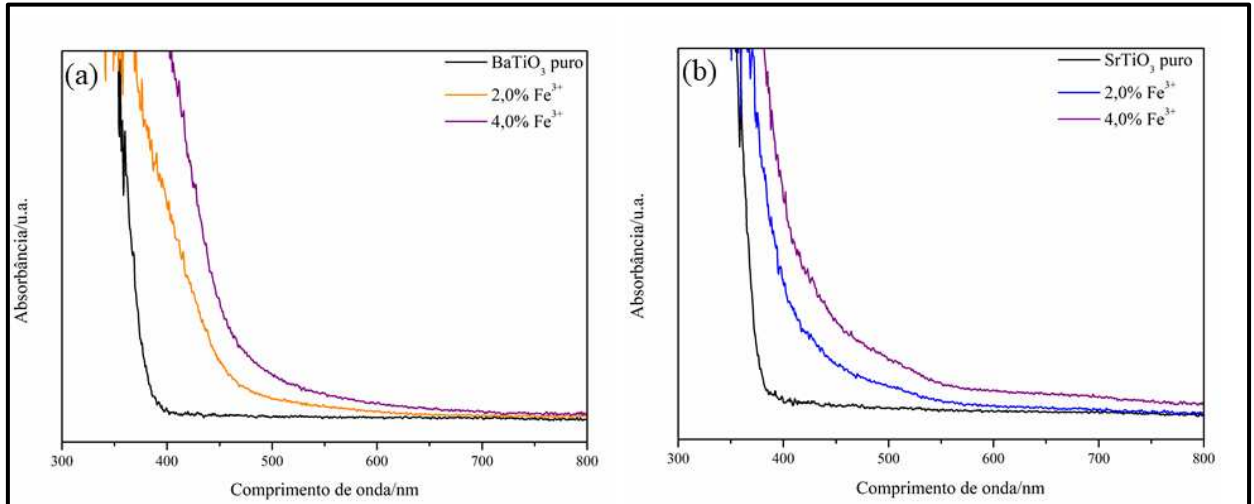
Os espectros das amostras dopadas apresentaram uma diminuição na intensidade de algumas bandas quando comparados ao espectro da amostra pura. Tal comportamento foi relatado por VAN MINH; PUONG (2010) em suas amostras $SrTiO_3$ dopadas com íons Fe^{3+} pelo método sol-gel, com tempos de sínteses de 20, 30 e 40 horas a uma temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$. FUENTES et.al. (2015) também relataram comportamento semelhante em suas amostras $SrTiO_3$ dopadas com íons Fe^{3+} obtidas pelo método sol-gel, com tempo de síntese de 24 horas a uma temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores desses trabalhos atribuíram a diminuição na intensidade das bandas dos espectros Raman à desordem e flutuações na composição, induzidas pela distribuição aleatória dos átomos de Ti e Fe no sítio B nas sub redes ABO_3 , levando assim à uma quebra de simetria.

Não foram observados modos vibracionais referentes a fases secundárias relacionadas ao dopante nos espectros das amostras de $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$, corroborando assim com os resultados observados nos difratogramas de DRX.

4.3. Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-vis)

As medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-vis foram realizadas com o intuito de estudar as propriedades ópticas e calcular os valores de energia de *band gap* (E_{gap}) das amostras de $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$. Na Figura 20 são apresentados os espectros de absorção na região do UV-vis para as amostras de $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$ obtidos a partir de medidas de reflectância difusa.

Figura 20. Espectros de absorção na região do UV-vis para as amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃ puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe³⁺.



Fonte: O autor (2021).

Esperava-se que as amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃ apresentassem bandas de absorção apenas na região do ultravioleta, de 200 a 400 nm, associadas as transferências de carga da banda de valência $2p$ do O²⁻ para a banda de condução $3d$ do Ti⁴⁺ (HAFID et al., 1988). Devido às limitações do aparelho, tais bandas não foram observadas na Figura 21.

Segundo a literatura, os íons Fe³⁺ podem apresentar duas bandas de absorção, sendo a primeira localizada entre 350 e 455 nm, atribuída a transição de transferência de carga entre os elétrons $3d$ dos íons Fe³⁺ e a banda de condução dos titanatos, e a segunda localizada em torno de 500 nm, atribuída a transição $d-d$ dos íons Fe³⁺ (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) (LIMA, 2006, TANABE; SUGANO, 1954, UPADHYAY et al., 2011, KHAN; SWATI, 2016). Tais bandas de absorção não foram observadas para as amostras dopadas de BaTiO₃ e se mostram pouco intensas para as amostras dopadas de SrTiO₃, provavelmente devido a baixa concentração de íons dopantes incorporados na rede do titanato, mesmo essas amostras apresentando cor amarela causada pela presença dos íons Fe³⁺.

Os valores das energias de *band gap* (E_{gap}) das amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃ foram calculados de acordo com método de Kubelka-Munk, por meio de um ajuste linear e extrapolação da parte linear da curva das medidas de espectroscopia no UV-vis no modo esfera de reflectância difusa (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018). Segundo a teoria de Paul Kubelka e Franz Munk apresentada em 1931, os espectros de refletância medidos podem ser transformados nos espectros de absorção correspondentes aplicando a função Kubelka-Munk

($F(R_\infty)$), dada pela equação (19), onde $R_\infty = R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}$ é a reflectância de uma espécie infinitamente espessa e K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente (LÓPEZ; GÓMEZ, 2011, MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (19)$$

Em 1966 um método foi proposto por Tauc para estimar a E_{gap} de semicondutores amorfos. Segundo o Tauc, a energia do *band gap* óptico está relacionada à absorbância e à energia do fóton (equação (20)) (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018, TAUC; RIGOROVICI; VANCU, 1966).

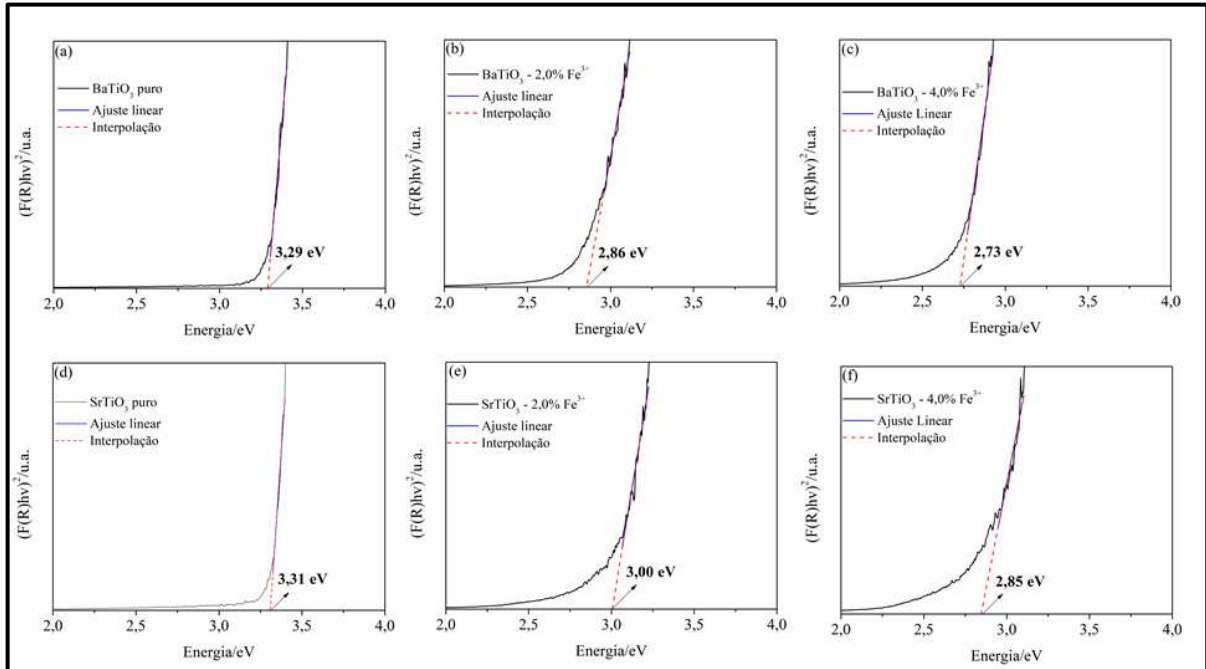
$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (20)$$

Na equação (20) α é a absorbância, h é a constante de Planck, v é a frequência, B é uma constante, E_g é o *band gap* óptico e γ um fator depende da natureza da transição do elétron, podendo ser igual a 1/2 ou 2 para *band gap* de transição direta e indireta, respectivamente. A equação (21) é resultante da substituição de α por $F(R_\infty)$.

$$(F(R_\infty) \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (21)$$

Os dados obtidos nas medidas de reflectância difusa na região do UV-visível foram convertidos para $(F(R)hv)^2$, obtendo-se gráficos de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV). Os valores de energia de E_{gap} são apresentados na Tabela 9 e foram estimados por meio de um ajuste linear e extrapolação da parte linear da curva $(F(R)hv)^2$ versus energia, como apresentado na Figura 21.

Figura 21. Espectros de $(F(R)h\nu)^2$ em função da energia (eV) das amostras puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} de BaTiO_3 (a-c) e SrTiO_3 (d-f).



Fonte: O autor (2021).

Tabela 9. Valores de E_{gap} das amostras de BaTiO_3 e SrTiO_3 .

Amostra	E_{gap}/eV
BaTiO_3 puro	3,29
BaTiO_3 - 2,0% Fe^{3+}	2,86
BaTiO_3 - 4,0% Fe^{3+}	2,73
SrTiO_3 puro	3,31
SrTiO_3 - 2,0% Fe^{3+}	3,00
SrTiO_3 - 4,0% Fe^{3+}	2,85

Fonte: O autor (2021).

Os valores E_{gap} para as amostras puras estão próximos dos valores teóricos, de 3,2 eV e 3,4 eV para o BaTiO_3 e para o SrTiO_3 , respectivamente (MEDHI; MARQUEZ; LEE, 2020). Foi observado que a inserção do dopante na rede cristalina das amostras de titanato provocou mudanças significativas nos valores de E_{gap} . A E_{gap} diminuiu com o aumento da porcentagem de dopante e esse comportamento pode está associado a substituição de uma maior quantidade

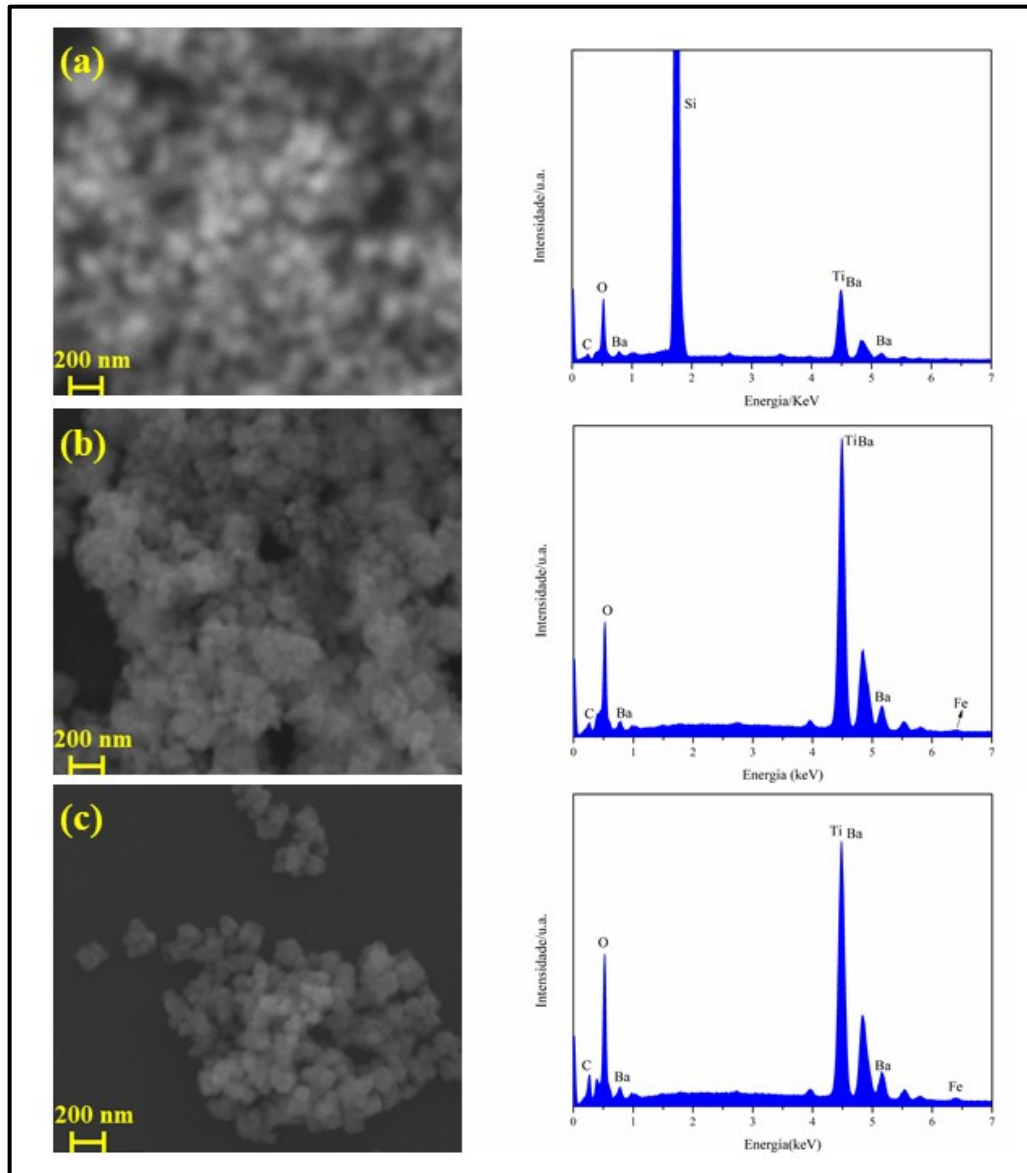
dos íons Ti^{4+} pelos íons Fe^{3+} . Como os íons Ti^{4+} são parcialmente substituídos por íons Fe^{3+} , diferentes tipos de defeitos são criados, principalmente vacâncias de oxigênio devido à compensação de carga. Nesse caso, a banda de valência se origina dos elétrons $Fe-3d$, $O-2p$, $Ti-3d$ e $Ba-5p$, para o $BaTiO_3$, e dos elétrons $Fe-3d$, $O-2p$, $Ti-3d$ e $Sr-4p$, para o $SrTiO_3$, enquanto que a banda de condução se origina principalmente dos elétrons $Fe-3d$ e $Ti-3d$. Dessa forma, a redução nos valores de energia de *band gap* podem ser atribuídas à formação de níveis intermediários localizados abaixo da banda de condução e acima da banda de valência devido a vacâncias de oxigênio geradas pelos íons Fe^{3+} (DA SILVA et al., 2012, YAKOUT, 2020). O *band gap* reduzido pela inserção dos íons Fe^{3+} faz com que essas amostras apresentem potencial em futuras aplicações na área de fotocatalise.

4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com a finalidade de investigar informações sobre a morfologia e o tamanho das partículas das amostras sintetizadas. A composição elementar e a pureza das amostras foram verificadas por meio dos espectros de raios X por dispersão de energia.

Na Figura 22 são apresentadas as imagens de MEV e os espectros de EDX das amostras de $BaTiO_3$.

Figura 22. Imagens de MEV e espectros de EDX das amostras de BaTiO₃ (a) pura, (b) dopada com 2,0% em mol de íons Fe³⁺ e (c) dopada com 4,0% em mol de íons Fe³⁺.



Fonte: O autor (2021).

Devido à baixa resolução do microscópio eletrônico para a detecção de partículas nanométricas menores que 100 nm, pelas imagens obtidas de MEV não foi possível definir a morfologia e o tamanho das partículas que constituem a amostra pura de BaTiO₃. (Figura 22 a). As amostras de BaTiO₃ dopadas (Figura 22 b-c) apresentaram uma morfologia regular aparentemente arredondada. Entretanto, devido a constituição de partículas pequenas e aglomeradas, a avaliação de seus tamanhos médios foi dificultada.

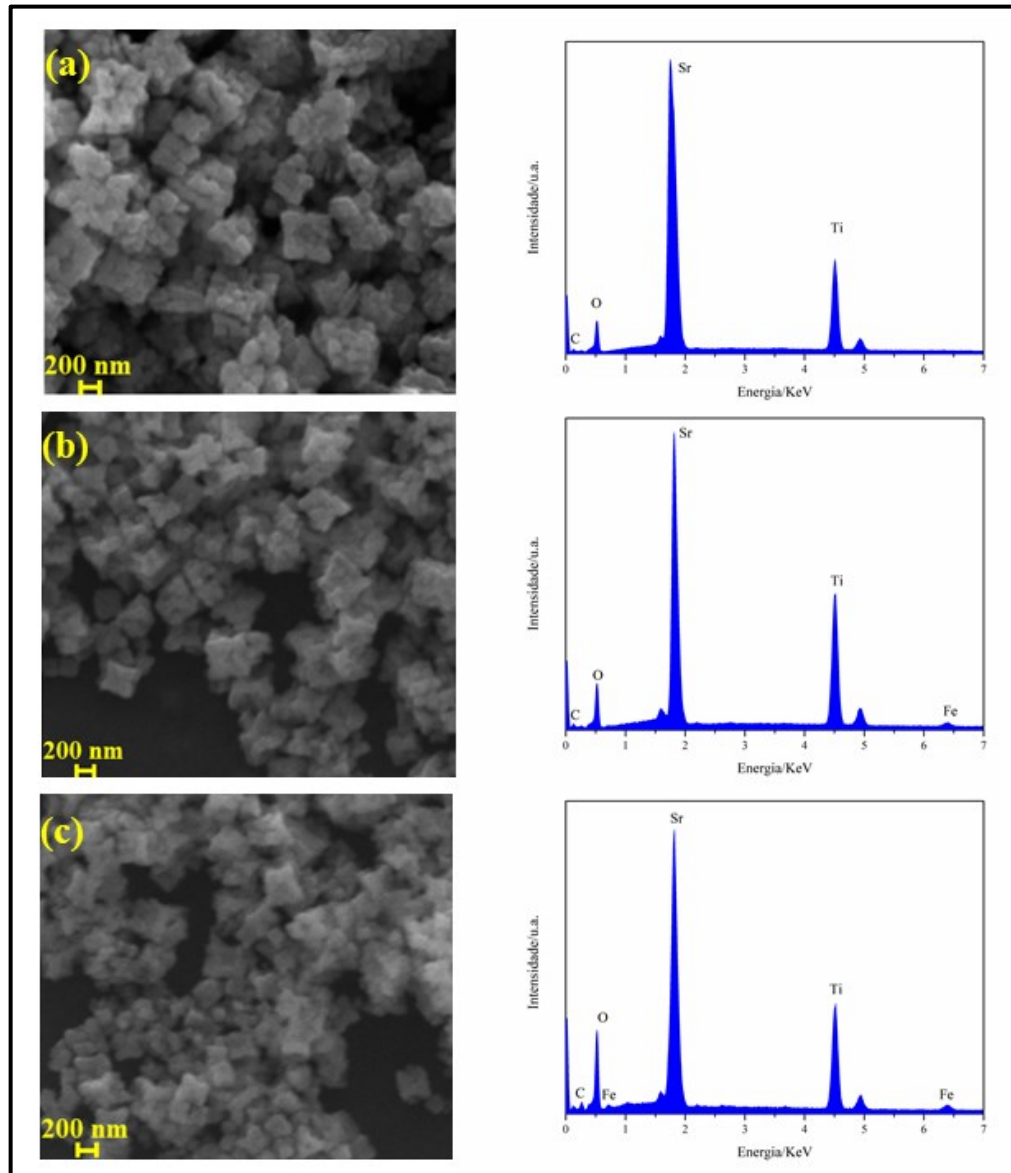
MOREIRA et al. (2008) obtiveram partículas de BaTiO₃ com morfologia esférica pelo método hidrotérmico de micro-ondas com tempo de síntese de 10 min a uma temperatura de 140 °C. Tais partículas, assim como as relatadas neste trabalho, apresentaram pequeno tamanho (diâmetros entre 25 e 80 nm) e formação de aglomerados. Segundo os autores, as forças básicas responsáveis pelo processo de aglomeração são as forças de Van der Waals. Para reduzir a energia superficial, as partículas primárias apresentam uma tendência básica em formar aglomerados. Ao formar os aglomerados quase esféricos, a razão mínima de superfície para o volume e a densidade máxima de empacotamento são alcançados, e conseqüentemente, a energia livre de superfície acaba atingindo o seu mínimo.

Segundo a literatura, espera-se que os íons Fe³⁺ provoquem uma diminuição no tamanho médio das partículas de BaTiO₃ (CORTÉS-VEJA; MONTERO-TAVERA; YAÑEZ-LIMÓN, 2020, ESTHER RUBAVATHI et. al., 2019, SRILAKSHMI et al., 2015). Inicialmente, o íon dopante se encontra localizado na superfície da partícula e inibe o crescimento da partícula após o processo de nucleação. Conforme a reação prossegue, os íons Fe³⁺ são introduzidos no BaTiO₃ e vacâncias de oxigênio acabam sendo formadas, levando à distorção da rede e dificultando o crescimento das partículas (WEI et al., 2008). Além disso, AMAECHI et al. (2021) propuseram que a inserção dos íons Fe³⁺ promove o aumento da concentração dos portadores de carga livre, os quais reduzem o campo elétrico pelo qual os íons são atraídos para a superfície para promover o crescimento cristalino, interferindo dessa forma no crescimento das partículas do material.

Nos espectros de EDX apresentados na Figura 22 pode-se observar a composição das amostras de BaTiO₃ sintetizadas, confirmando a presença dos elementos Ba, Ti, O e Fe, no caso das amostras dopadas. O pico de carbono (C) observado nos espectros pode estar relacionado a contaminações devido à exposição da amostra ao ambiente, sendo comum estar presente na superfície das amostras. O pico de silício (Si) observado no espectro da amostra pura refere-se ao sinal do substrato utilizado durante a medida. O silício acabou interferindo na intensidade do sinal dos elementos que compõe as amostras dopadas. Por esse motivo, a medidas das amostras dopadas foram realizadas sem a presença do substrato.

As imagens de MEV e os espectros de EDX obtidos para as amostras de SrTiO₃ são apresentados na Figura 23.

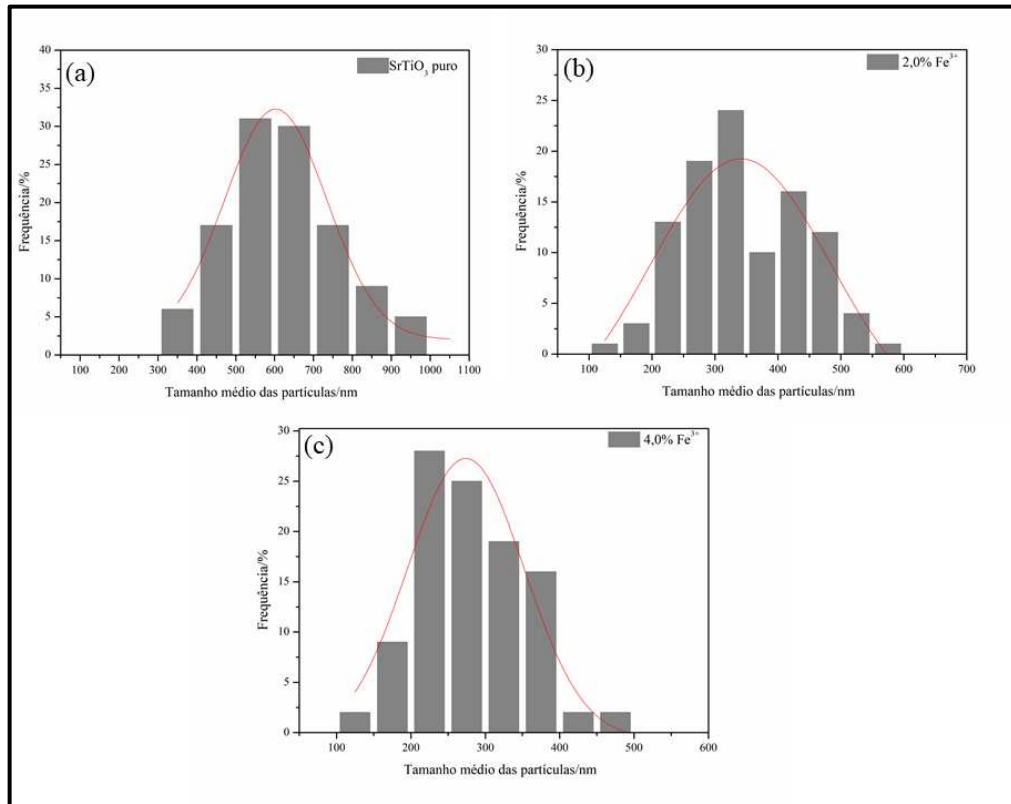
Figura 23. Imagens de MEV e espectros de EDX das amostras de SrTiO₃ (a) pura, (b) dopada com 2,0% em mol de íons Fe³⁺ e (c) dopada com 4,0% em mol de íons Fe³⁺.



Fonte: O autor (2021).

Durante a contagem do tamanho médio das partículas foram consideradas aproximadamente 100 partículas a partir das imagens de MEV. A distribuição média dos tamanhos das partículas das amostras de SrTiO₃ é apresentada nos histogramas da Figura 24.

Figura 24. Histogramas das amostras de SrTiO₃ (a) pura, (b) dopada com 2,0% em mol de íons Fe³⁺ e (c) dopada com 4,0% em mol de íons Fe³⁺.



Fonte: O autor (2021).

Analisando as imagens de MEV (Figura 23 a-c) observa-se que as amostras de SrTiO₃ são constituídas de partículas regulares e definidas, com forma de cubos, diferente do observado para as amostras de BaTiO₃. A inserção dos íons Fe³⁺ causou uma diminuição no tamanho das partículas, comportamento observado na literatura, mas não provocou mudanças na morfologia (BHOYAR et al., 2020, UPADHYAY; SHARMA, 2018, YU et al., 2013). Segundo os histogramas apresentados na Figura 24 (a-c), a amostra pura apresentou partículas com um tamanho médio em torno de 550 nm, enquanto as amostras dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe³⁺ apresentaram partículas com tamanho médio em torno 325 e 225 nm, respectivamente. Além disso, as partículas das amostras dopadas se encontram mais aglomeradas quando comparadas com a amostra pura.

DA SILVA et al. (2012) observaram amostras de SrTiO₃ puras e dopadas com íons Fe³⁺ com morfologia em forma de cubo, obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas com um tempo de síntese de 10 min a uma temperatura de 140 °C. Segundo os autores, a amostra pura apresentou microcubos mal formados como resultado do estado inicial de

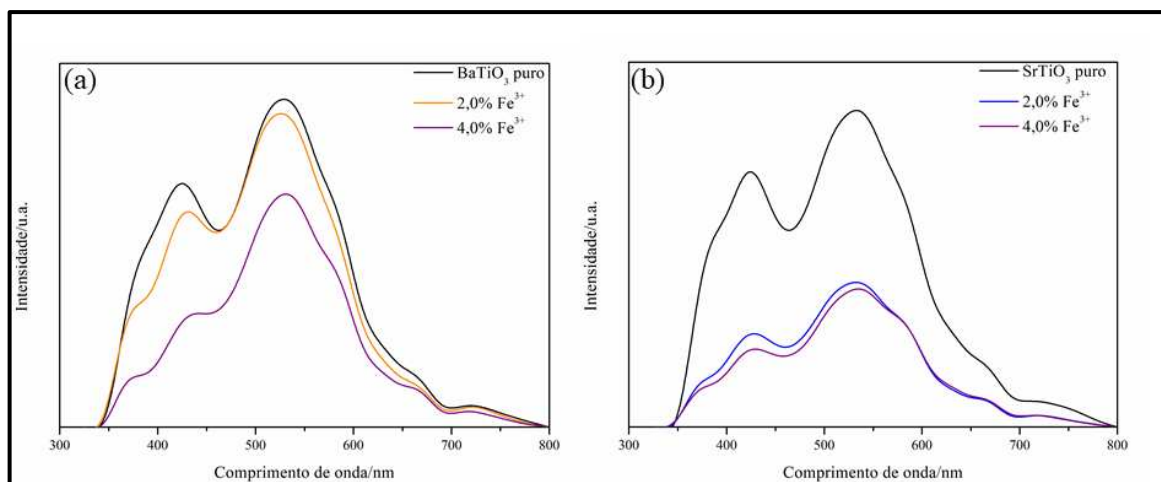
automontagem dos nanocubos. O aumento no teor de íons Fe^{3+} causou a formação de nanopartículas com morfologia bem definida em forma de cubo, com uma redução no tamanho das partículas de 1,5 μm para 90 nm. KARAPHUN; HUNPRATUB; SWATSITANG (2014) sintetizaram amostras de SrTiO_3 puras e dopadas com Fe^{3+} pelo método hidrotérmico convencional com tempo de síntese de 24 horas a 220 °C. Os autores obtiveram partículas em forma de cubos, de tamanho médio variando entre 90 e 150 nm.

Os espectros de EDX das amostras de SrTiO_3 apresentados na Figura 23 confirmam a presença dos elementos Sr, Ti, O e Fe, no caso das amostras dopadas. Assim como para as amostras de BaTiO_3 , o pico de carbono (C) observado nos espectros pode estar relacionado a contaminações devido à exposição da amostra ao ambiente. Como sinal de silício se encontra na mesma região referente ao pico de estrôncio (Sr), as medidas foram realizadas sem a utilização do substrato. Além do pico de ferro em 6,4 KeV, a amostra dopada com 4,0% em mol de íons Fe^{3+} apresentou um pico em 0,72 KeV também relacionado ao ferro, indicando uma maior porcentagem de íons Fe^{3+} incorporada na rede cristalina.

4.5. Estudo das propriedades fotoluminescentes

Todas as amostras apresentaram propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente. Os espectros de fotoluminescência das amostras de BaTiO_3 e SrTiO_3 puras e dopadas com íons Fe^{3+} são apresentados na Figura 25.

Figura 25. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=325$ nm) das amostras de BaTiO_3 (a) e SrTiO_3 (b) puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} .



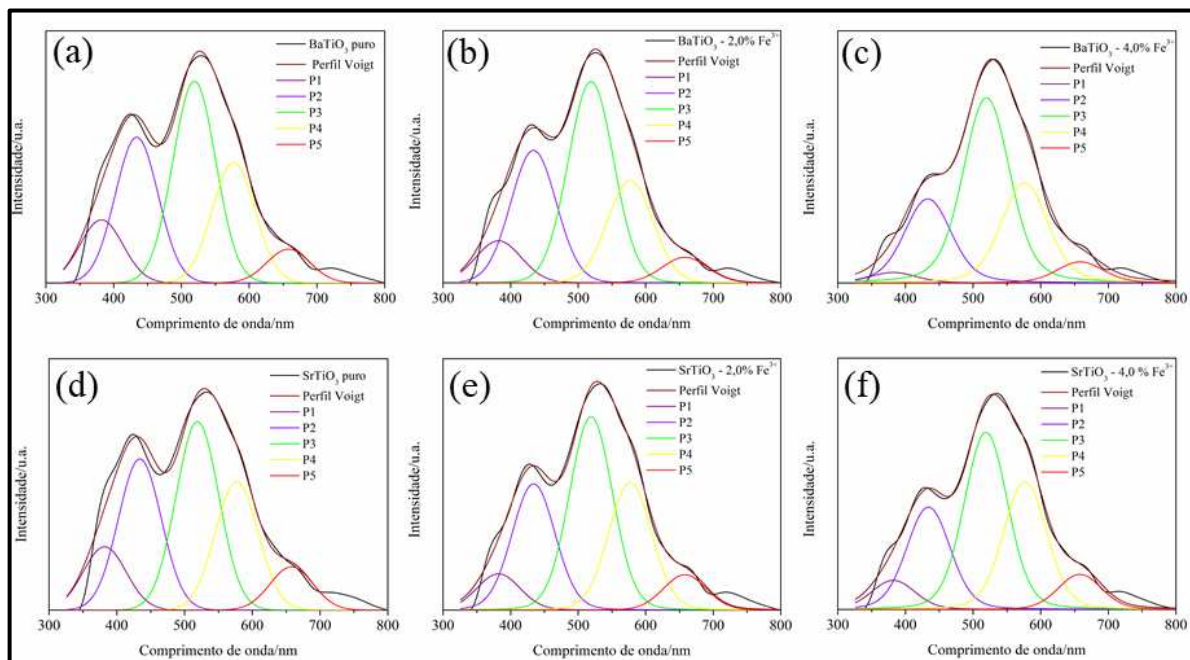
Fonte: O autor (2021).

É possível observar que os espectros de fotoluminescência das amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃ (Figura 25 a-b) apresentam emissão máxima em regiões semelhantes na mesma condição de energia de excitação ($\lambda_{exc}=325$ nm). Nos titanatos a emissão fotoluminescente ocorre a partir da recombinação direta dos elétrons na banda de condução do Ti⁴⁺(3d) com os buracos existentes na banda de valência do O²⁻(2p) (BHARGAVI; KHARE, 2014, KAUR; KOTNALA; VERMA, 2012, LI et al., 2014). Além disso, os defeitos estruturais modificam a estrutura de banda eletrônica dos titanatos, afetando suas propriedades fotoluminescentes. Embora as origens da fotoluminescência ainda não sejam totalmente compreendidas em relação a defeitos estruturais, existem evidências crescentes de que a emissão surge de defeitos como vacâncias, impurezas, impurezas radicais, etc (DE FIGUEIREDO et al., 2015). Todas as amostras apresentaram duas bandas de emissão máxima na região do visível do espectro eletromagnético, centradas em 427 e 529 nm, que são atribuídas a recombinação do par elétron-buraco e ao grau de ordem e desordem nesses materiais. (AHMADI et al., 2019, LI et al., 2014, VERMA et al., 2013).

Com o aumento da presença dos íons Fe³⁺ nas amostras é possível observar uma diminuição da intensidade das bandas de fotoluminescência, a qual sugere uma menor recombinação do par elétron-buraco, possibilitando uma migração mais eficaz dos portadores de carga. Além disso, a intensidade das bandas de fotoluminescência é sensível à dopagem utilizando íons aliovalentes (DELEKAR et al., 2012, LI et al., 2014, NAGAVENI; HEGDE; MADRAS, 2004,). Portanto, a diminuição na intensidade das bandas pode ser atribuída à grande quantidade de vacâncias de oxigênio extrínsecas e aos novos níveis de energia criados dentro do *band gap* dos titanatos gerados pela inserção dos íons Fe³⁺ que diminuem a chances de recombinação do par elétron-buraco (MÉNDEZ-GALVÁN et al., 2021). Esses materiais dopados apresentam potencial para aplicações em processos de fotocatalise pois os resultados obtidos sugerem que a taxa de recombinação do par elétron-buraco diminuiu com a inserção dos íons Fe³⁺. DANG et al. (2015) relataram comportamento semelhante ao estudar as propriedades fotoluminescentes de amostras de BaTiO₃ dopadas com diferentes concentrações de íons Fe³⁺. LI et al. (2014) também observaram que a presença dos íons Fe³⁺ em amostras de SrTiO₃ contribui para a diminuição da intensidade das bandas de fotoluminescência desse material.

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de decomposição das amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃. As bandas de fotoluminescência de todas as amostras foram decompostas aplicando a função *Voigt* por meio do *software PeakFit*. Os valores das contribuições de cada componente de emissão são apresentados na Tabela 10.

Figura 26. Decomposição das bandas de emissão das amostras puras e dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons Fe^{3+} de BaTiO_3 (a-c) e SrTiO_3 (d-f).



Fonte: O autor (2021).

Tabela 10. Valores de cada componente de emissão em porcentagem de área das curvas de decomposição das bandas de fotoluminescência das amostras de BaTiO_3 e SrTiO_3 .

Amostras	Área/%				
	P1/381 nm	P2/433 nm	P3/518 nm	P4/577 nm	P5/658 nm
BaTiO_3 puro	11,19	25,80	35,71	21,31	5,99
BaTiO_3 - 2,0% Fe^{3+}	8,34	26,31	39,98	20,31	5,06
BaTiO_3 - 4,0% Fe^{3+}	2,61	20,98	46,18	24,96	5,27
SrTiO_3 puro	11,02	26,31	32,79	22,34	7,54
SrTiO_3 - 2,0% Fe^{3+}	6,99	24,33	37,27	24,58	6,83
SrTiO_3 - 4,0% Fe^{3+}	6,18	21,72	37,56	27,09	7,45

Fonte: O autor (2021).

As bandas de fotoluminescência foram decompostas em cinco componentes localizados nas regiões do violeta (381 nm e 433 nm), verde (518 nm), amarelo (577 nm) e vermelho (658 nm), de acordo com a Figura 26. Essas componentes de emissão em regiões

distintas do espectro visível estão diretamente relacionadas aos diferentes tipos de defeitos presentes no material. Tais defeitos induzem a criação de níveis intermediários de energia dentro do *band gap*, que por sua vez, influenciam nos caminhos que os portadores de carga percorrem durante o processo de recombinação do par elétron-buraco (LONGO et al., 2008, SOUZA et al., 2014) Esses estados intermediários surgem devido à quebras na simetria causadas por distorções, vacâncias ou defeitos intersticiais, alterando dessa forma os níveis de transição eletrônica (SOUZA et al., 2014).

Os estados intermediários são normalmente classificados como defeitos rasos/superficiais e defeitos profundos. As emissões nas regiões do violeta e verde do espectro visível estão relacionadas aos defeitos que estão associados aos portadores de carga que se encontram presos em *clusters* próximos a BC ou a BV. Por sua vez, as emissões nas regiões do amarelo e vermelho do espectro visível estão relacionadas aos defeitos responsáveis por aprisionar os portadores de carga distantes da BC e da BV (HASBULLAH et al., 2019, LONGO et al., 2008, SOUZA et al., 2014). No caso das amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃ as emissões na região do violeta e do verde estão associadas a presença dos *clusters* [TiO₅.V₀[•]], [BaO₁₁.V₀[•]] e [SrO₁₁.V₀[•]] que estão inseridos nas regiões mais rasas do *band gap*. Já as emissões nas regiões do amarelo e do vermelho ocorrem devido a presença de vacâncias de oxigênio duplamente positivas que estão associadas aos *clusters* [TiO₅.V₀^{••}], [BaO₁₁.V₀^{••}] e [SrO₁₁.V₀^{••}], que por sua vez estão inseridos profundamente no *band gap* desses materiais (LONGO et al., 2008, VERMA et al., 2013).

Analisando os valores da Tabela 10 observa-se que o aumento da concentração do dopante nas amostras de BaTiO₃ e SrTiO₃ influenciou em uma maior porcentagem de área relacionada à região do verde e do amarelo do espectro visível. Estes resultados mostram que os íons Fe³⁺ provocam mudanças estruturais que contribuem tanto para presença de defeitos rasos quanto para a presença de defeitos profundos na rede cristalina dos titanatos estudados, resultando assim em diferentes processos de recombinação par-elétron buraco.

5. CONCLUSÕES

Por meio do método hidrotérmico de micro-ondas foi possível obter com sucesso nanopartículas de BaTiO₃ e SrTiO₃ puras e dopadas com íons Fe³⁺ em uma temperatura de 140 °C durante 8 minutos. Além de ser de simples operação o equipamento utilizado para a obtenção dos materiais, pelo método hidrotérmico de micro-ondas é possível uma nucleação homeogênea das partículas em um tempo curto de síntese e à baixa temperatura.

Os resultados de DRX indicaram alta cristalinidade e periodicidade a longo alcance das amostras obtidas. Pelo método de refinamento Rietveld foi possível determinar os parâmetros de rede das estruturas e os coeficientes de confiabilidade, apresentando resultados confiáveis e com credibilidade para um bom refinamento. Analisando os difratogramas de raios X e os valores obtidos pelo método de refinamento Rietveld foi possível constatar que os íons Fe^{3+} causaram perturbações nas estruturas cristalinas dos materiais. A inserção dos íons Fe^{3+} na rede dessas matérias provocou aumento nos valores dos parâmetros de rede e uma expansão de célula unitária. Além disso, as amostras dopadas apresentaram deslocamentos do pico de difração de maior intensidade. Embora os íons Fe^{3+} substituam o íons Ti^{4+} nas estruturas do BaTiO_3 e do SrTiO_3 , o deslocamento do pico ocorreu em direções diferentes. No caso das amostras de BaTiO_3 , o deslocamento ocorreu em direção a ângulos maiores de 2θ e no caso das amostras de SrTiO_3 , o deslocamento ocorreu em direção a ângulos menores 2θ . Esse comportamento distinto nos difratogramas das amostras provavelmente ocorreu devido aos diferentes estados de *spin* dos íons Fe^{3+} .

Pela análise dos espectros Raman foi observado que as amostras de BaTiO_3 e SrTiO_3 puras e dopadas com íons Fe^{3+} apresentaram os modos vibracionais característicos das estruturas tetragonal e cúbica, respectivamente. Além disso, observou-se que as amostras dopadas apresentaram um maior grau de desordem estrutural a curto alcance. Nas amostras BaTiO_3 dopadas, a presença dos íons Fe^{3+} causou uma diminuição na intensidade da banda referente modo característico da estrutura tetragonal, indicando perda de tetragonalidade. Nas amostras de SrTiO_3 dopadas, a presença íons Fe^{3+} causou uma diminuição na intensidade de algumas bandas, indicando desordem e flutuações na composição induzidas pela distribuição aleatória dos átomos de Ti e Fe na estrutura do SrTiO_3 .

As medidas de reflectância difusa na região do UV-vis possibilitaram estimar os valores de energia de *band gap* dos materiais, mostrando que a inserção dos íons Fe^{3+} causou alterações significativas nesses valores, o que indica que os materiais dopados podem ser promissores em aplicações relacionadas à área de fotocatalise.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as amostras de BaTiO_3 e SrTiO_3 apresentaram partículas com morfologias distintas. A amostra pura de BaTiO_3 apresentou partículas pequenas e aglomeradas, enquanto que as amostras dopadas apresentaram partículas com morfologia aparentemente arredondada. As amostras de SrTiO_3 apresentaram partículas com morfologia de cubos. Foi possível observar uma diminuição do tamanho dessas partículas com o aumento da concentração dos íons Fe^{3+} inseridos na rede do material.

Todas as amostras obtidas apresentaram emissão fotoluminescente com duas bandas largas na região do visível do espectro e emissão máxima na região do violeta e do verde do espectro visível, fortemente influenciadas pelo grau de desordem estrutural a curto e médio alcances. A presença dos íons Fe^{3+} influenciou nas propriedades fotoluminescentes dos materiais, diminuindo a intensidade da emissão fotoluminescente. Os íons Fe^{3+} podem gerar níveis energia intermediários entre a banda de condução e a banda de valência dos materiais, atuando como um caminho intermediário no processo de transporte de elétrons e, dessa forma, retardando o processo de recombinação do par elétron-buraco. Esses resultados associados aos baixos valores de E_{gap} mostram que esses materiais dopados são promissores em processos fotocatalíticos.

Tendo em vista os resultados obtidos no presente trabalho, constata-se a eficiência do método hidrotérmico de micro-ondas na obtenção de estruturas de perovskitas à base de titânio, especialmente, do titanato de bário e do titanato de estrôncio, puras e dopadas com íons Fe^{3+} . Sobretudo, os resultados obtidos reforçam que o estudo da dopagem dos óxidos de perovskitas com os íons estudados apresenta grande importância científica e tecnológica, pois promove o desenvolvimento e a obtenção de materiais com modificações em suas propriedades estruturais, químicas e morfológicas, a partir da adição de pequenas quantidades de íons dopantes, tais como íons de metais de transição.

6. PERSPECTIVAS

- Realizar medidas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão e de alta resolução para melhor investigar a morfologia e o tamanho das partículas, em especial, das amostras de BaTiO_3 ;
- Realizar medidas utilizando a técnica de espectroscopia Mössbauer para indentificar a possibilidade de presença de diferentes estados de oxidação do ferro nas amostras obtidas;
- Realizar medidas de utilizando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para identificar quantitativamente os elementos presentes nas amostras sintetizadas;
- Estudar as propriedades fotocatalíticas desses materiais na degradação de compostos orgânicos e na produção de hidrogênio.

7. REFERÊNCIAS

- ABBAS H. A.; JAMIL, T.S. Nano sized Fe doped strontium titanate for photocatalytic degradation of dibutyl phthalate under visible light. **Advanced Materials Letters**, v. 7, n. 6, p. 467-471, 2016. DOI: <https://doi.org/10.5185/amlett.2016.6146>.
- ALAMMAR, T.; HAMM, I.; GRASMIK, V.; WARK, M.; MUDRING, A.-V. Microwave-Assisted Synthesis of Perovskite SrSnO₃ Nanocrystals in Ionic Liquids for Photocatalytic Applications. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 6920-6932, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00279>.
- ALBINATI, A.; WILLIS, B. T. M. The Rietveld method. **International Tables for Crystallography**, v. C, p. 710-712, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1107/97809553602060000614>.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, p. 835-841, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500020>.
- AMAECHEI, I.; KOLHATKAR, G.; YOUSSEF, A. H.; RAWACH, D.; SUN, S.; RUEDIGER, A. B-site modified photoferroic Cr³⁺ doped barium titanate nanoparticles: microwave-assisted hydrothermal synthesis, photocatalytic and electrochemical properties. **RSC advances**, v. 9, n. 36, p. 20806-20817, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA03439K>.
- AMAECHEI, I. C.; HADJ YOUSSEF, A.; KOLHATKAR, G.; RAWACH, D.; GOMEZ-YAÑEZ, C.; CLAVERIE, J. P.; SUN, S.; RUEDIGER, A. Ultrafast microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic behaviour of ferroelectric Fe³⁺-doped BaTiO₃ nanoparticles under simulated sunlight. **Catalysis Today**, v. 360, p. 90-98, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.021>.
- AHMADI, M., SEYED DORRAJI, M. S., RASOULIFARD, M. H., & AMANI-GHADIM, A. R. The effective role of reduced-Graphene Oxide in visible light photocatalytic activity of wide band gap SrTiO₃ semiconductor. **Separation and Purification Technology**, v. 228, p. 115771, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115771>.
- ANG, C.; YU, Z.; VILARINHO, P.; BAPTISTA, J. Bi: SrTiO₃: A quantum ferroelectric and a relaxor. **Physical Review B**, v. 57, n. 13, p. 7403, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.7403>.
- ARANDIYAN, H.; DAI, H.; DENG, J.; LIU, Y.; BAI, B.; WANG, Y.; LI, X.; XIE, S.; LI, J. Three-dimensionally ordered macroporous La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ with high surface areas: Active catalysts for the combustion of methane. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 327-339, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.013>.
- ARANDIYAN, H.; WANG, Y.; SUN, H.; REZAEI, M.; DAI, H. Ordered meso- and macroporous perovskite oxide catalysts for emerging applications. **Chemical Communications**, v. 54, n. 50, p. 6484-6502, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CC01239C>.

ASSIREY, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 6, p. 817-829, 2019 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>.

ASSMANN, E.; BLAHA, P.; LASKOWSKI, R.; HELD, K.; OKAMOTO, S.; SANGIOVANNI, G. Oxide heterostructures for efficient solar cells. **Physical review letters**, v. 110, n. 7, p. 078701, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.078701>.

BAGANHA, C. C. **Considerações sobre a Origem da Emissão Luminosa de Nanocristais de Si em Matriz de SiO₂**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

BARBERO, B. P.; GAMBOA, J. A.; CADÚS, L. E. Synthesis and characterisation of La_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 1, p. 21-30, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.018>.

BASALEH, A. S.; MOHAMED, R. M. Synthesis and characterization of Cu-BaTiO₃ nanocomposite for atrazine remediation under visible-light radiation from wastewater. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 9550–9558, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.081>.

BHARGAVI, G.N.; KHARE, A. Luminescence Studies of Perovskite Structured Titanates: A Review. **Optics and Spectroscopy**, v. 118, n. 6, p. 902-917, 2015. DOI: <https://doi.org/0.1134/S0030400X15060156>.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible highT_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189-193, 1986 DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01303701>.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, p. 1926-1933, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700039>.

BHOYAR, D. N.; SOMVANSHI, S. B.; NALLE, P. B.; MANDE, V. K.; PANDIT, A. A.; JADHAV, K. M. Multiferroic Fe³⁺ ion doped BaTiO₃ Perovskite Nanoceramics: Structural, Optical, Electrical and Dielectric Investigations. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1644, p. 012058, 2020. DOI: <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1644/1/012058>.

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. Luminescent Materials, Berlin, Springer-Verlag, p. 1-77, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>.

BLASSE, G. Luminescence of inorganic solids: From isolated centres to concentrated systems. **Progress in Solid State Chemistry**, v.18, n. 2, p. 79–171, 1988. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90004-0).

BLASSE, G. Vibrational Structure in the Luminescence Spectra of Ions in Solids. **Electronic and Vibronic Spectra of Transition Metal Complexes I**, v. 171, p. 1-25, 1994. DOI: https://doi.org/10.1007/3-540-58155-3_1.

BRITO, H. F.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; RODRIGUES, L. C. V. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. **Optical Materials Express**, v. 2, p. 371-381, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.2.000371>.

BURNSIDE, S.; MOSER, J.-E.; BROOKS, K.; GRÄTZEL, M.; CAHEN, D. Nanocrystalline Mesoporous Strontium Titanate as Photoelectrode Material for Photosensitized Solar Devices: Increasing Photovoltage through Flatband Potential Engineering. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 43, p. 9328-9332, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp9913867>.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 2, p. 117-166, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press, 2013.

CANU, G.; BUSCAGLIA, V. Hydrothermal synthesis of strontium titanate: thermodynamic considerations, morphology control and crystallisation mechanisms. **CrystEngComm**, v. 19, n. 28, p. 3867-3891, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CE00834A>.

CASALI, G. P.; MAZZO, T.; LONGO, E.; MUCCILLO, R. Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, v. 60, p. 371-378, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000300008>.

CHEN, J.; CHE, M. C.; YAN, F. Synthesis of barium strontium titanate nanopowders by microwave hydrothermal method. **Advances in Applied Ceramics**, v. 114, n. 6, p. 344-349, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000011>.

CHEN, P.; ZHANG, Y.; ZHAO, F.; GAO, H.; CHEN, X.; AN, Z. Facile microwave synthesis and photocatalytic activity of monodispersed BaTiO₃ nanocuboids. **Materials Characterization**, v. 114, p. 243-253, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.03.003>.

CHEN, Q.; DE MARCO, N.; YANG, Y.; SONG, T.-B.; CHEN, C.-C.; ZHAO, H.; HONG, Z.; ZHOU, H.; YANG, Y. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. **Nano Today**, v. 10, n. 3, p. 355-396, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>.

CHEN, T.; MENG, J.; WU, S.; PEI, J.; LIN, Q.; WEI, X.; LI, J.; ZHANG, Z. Room temperature synthesized BaTiO₃ for photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 754, p. 184-189, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.300>.

CHYBCZYŃSKA, K.; MARKIEWICZ, E.; BŁASZYK, M.; HILCZER, B.; ANDRZEJEWSKI, B. Dielectric response and electric conductivity of ceramics obtained from BiFeO₃ synthesized by microwave hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 671, p. 493-501, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.104>.

CORTÉS-VEGA, F. D.; MONTERO-TAVERA, C.; YAÑEZ-LIMÓN, J. M. Influence of diluted Fe^{3+} doping on the physical properties of BaTiO_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 847, p. 156513, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156513>.

CRESPO, C. T. CuNbO_3 as a solar energy converter to fuel and electricity. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 179, p. 305–311, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.02>.

CUI, Y.; BRISCOE, J.; DUNN, S. Effect of Ferroelectricity on Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of BaTiO_3 —Influence on the Carrier Separation and Stern Layer Formation. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 21, p. 4215–4223, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm402092f>.

DANG, N. V., DUNG, N. T., PHONG, P. T., & LEE, I.-J. Effect of Fe^{3+} substitution on structural, optical and magnetic properties of barium titanate ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 457, p. 103–107, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.09.046>.

DA SILVA, L. F.; AVANSI, W.; ANDRÉS, J.; RIBEIRO, C.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E.; MASTELARO, V. Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO_3 powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 29, p. 12386–12393, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CP50643F>.

DA SILVA, L. F.; AVANSI, W.; MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R. Novel $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanocubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **CrystEngComm**, v. 14, n. 11, p. 4068–4073, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CE25229E>.

DA SILVA, L. F.; BERNARDI, M. I. B.; MAIA, L. J. Q.; FRIGO, G. J. M.; MASTELARO, V. R. Synthesis and thermal decomposition of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$) powders obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 173–177, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0241-y>.

DE ANDRADE, M. C.; CARNEIRO, G. N.; MOREIRA, E. L.; ARAÚJO, J. C.; MORAES, V. C. A. Synthesis and Characterization of Barium Titanate by Solid-State Reaction. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 285–290, 2014. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.802.285>.

DE FIGUEIREDO, A. T.; BARRADO, C. M.; SILVA, R. L. D. S. E.; ALVARENGA, L. D.; MOTTA, F. V.; PASKOCIMAS, C. A.; BOMIO, M. R. Luminescence property of perovskite structure. **International Journal of New Technology and Research**, v. 1, n.7, p. 22–29, 2015.

DELEKAR, S. D., YADAV, H. M., ACHARY, S. N., MEENA, S. S., & PAWAR, S. H. Structural refinement and photocatalytic activity of Fe-doped anatase TiO_2 nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 536–545, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.102>.

DEMIRCI, P.; GULEN, B.; SIMSEK, E. B.; & BEREK, D. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline using hydrothermally synthesized carbon fiber decorated BaTiO₃. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, p. 122236, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122>.

DESHPANDE, S.; GODBOLE, P.; KHOLLAM, Y.; POTDAR, H. Characterization of barium titanate: BaTiO₃ (BT) ceramics prepared from sol-gel derived BT powders. **Journal of electroceramics**, v. 15, n. 2, p. 103-108, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-005-1460-7>.

DUARTE, H. A. FERRO - UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO QUE PERMEIA HISTÓRIA, ECONOMIA E SOCIEDADE. **Química Nova**, v. 42, p. 1146-1153, 2019. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170443>.

ECKERT, J. O.; HUNG-HOUSTON, C. C.; GERSTEN, B. L.; LENCKA, M. M.; RIMAN, R. E. Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 11, p. 2929-2939, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08728.x>.

ESPOSITO, S. "Traditional" Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. **Materials**, v. 12, n. 4, p. 668, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12040668>.

ESTHER RUBAVATHI, P.; VENKIDU, L.; VEERA GAJENDRA BABU, M.; VENKAT RAMAN, R.; BAGYALAKSHMI, B.; ABDUL KADER, S. M.; SUNDARAKANNAN, B. Structure, morphology and magnetodielectric investigations of BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 6, p. 5706-5717, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00864-6>.

FEINLE, A.; ELSAESSER, M. S.; HUESING, N. J. C. S. R. Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 12, p. 3377-3399, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CS00710K>.

FERREIRA, M. J. **Fotoluminescência dos Tungstatos Zn_{1-x}Co_xWO₄**. 2008. 137 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FUENTES, S.; MUÑOZ, P.; BARRAZA, N.; CHÁVEZ-ÁNGEL, E.; SOTOMAYOR TORRES, C. M. Structural characterisation of slightly Fe-doped SrTiO₃ grown via a sol-gel hydrothermal synthesis. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 75, n. 3, p. 593-601, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3730-4>.

FREDERIKSE, H. P. R.; THURBER, W. R.; HOSLER, W. R. Electronic Transport in Strontium Titanate. **Physical Review**, v. 134, n. 2A, p. A442-A445. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrev.134.a442>.

GANGURDE, L. S.; STURM, G. S. J.; VALERO-ROMERO, M. J.; MALLADA, R.; SANTAMARIA, J.; STANKIEWICZ, A. I.; STEFANIDIS, G. D. Synthesis, characterization, and application of ruthenium-doped SrTiO₃ perovskite catalysts for microwave-assisted methane dry reforming. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 127, p. 178-190, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.03.024>.

GAO, W.; ZHU, Y.; WANG, Y.; YUAN, G.; LIU, J.-M. A review of flexible perovskite oxide ferroelectric films and their application. **Journal of Materiomics**, v. 6, n. 1, p. 1-16, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.11.001>.

GIRDAUSKAITE, E.; ULLMANN, H.; VASHOOK, V. V.; GUTH, U.; CARAMAN, G. B.; BUCHER, E.; SITTE, W. Oxygen transport properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ obtained from permeation and conductivity relaxation experiments. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 11, p. 385-392, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.042>.

GOLDSCHMIDT, V. M. Krystallbau und chemische Zusammensetzung. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, v. 60, n. 5, p. 1263-1296, 1927. DOI: <https://doi.org/10.1002/cber.19270600550>.

GONÇALVES, R. F.; LIMA, A. R. F.; GODINHO, M. J.; MOURA, A. P.; ESPINOSA, J.; LONGO, E.; MARQUES, A. P. A. Synthesis of Pr^{3+} -doped CaTiO_3 using polymeric precursor and microwave-assisted hydrothermal methods: A comparative study. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, Part A, p. 12841-12848, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.121>.

GONZALES, L. L.; DA SILVA HARTWIG, M.; FASSBENDER, R. U.; MOREIRA, E. C.; PEREIRA, M. B.; JARDIM, P. L. G.; RAUBACH, C. W.; MOREIRA, M. L.; DA SILVA CAVA, S. Properties of zinc titanates synthesized by microwave assisted hydrothermal method. **Heliyon**, v. 7, n. 3, p. e06521, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06521>.

GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO_3 . **Chemical Physics Letters**, v. 493, n. 1-3, p. 141-146, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.05.04>.

GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, n., p. 97-126, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.035>.

GUO, L.; LUO, H.; GAO, J.; GUO, L.; YANG, J. Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders. **Materials Letters**, v. 60, n. 24, p. 3011-3014, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.035>.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>.

HAFID, L.; GODEFROY, G.; EL IDRISSE, A.; MICHEL-CALENDINI, F. Absorption spectrum in the near U.V. and electronic structure of pure barium titanate. **Solid State Communications**, v. 66, n. 8, p. 841-845, 1988. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90397-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90397-3).

HANAOR, D. A. H.; CHIRONI, I.; KARATCHEVTSEVA, I.; TRIANI, G.; SORRELL, C. C. Single and mixed phase TiO_2 powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide.

Advances in Applied Ceramics, v. 111, n. 3, p. 149-158, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743676111y.0000000059>.

HARA, T.; ISHIGURO, T. Oxygen sensitivity of SrTiO₃ thin film prepared using atomic layer deposition. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 136, n. 2, p. 489-493, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.12.026>.

HASBULLAH, N. N.; CHEN, S. K.; TAN, K. B.; TALIB, Z. A.; LIEW, J. Y. C.; LEE, O. J. Photoluminescence activity of BaTiO₃ nanocubes via facile hydrothermal synthesis. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 5, p. 5149-5157, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00813-3>.

HAYASHI, H.; NOGUCHI, T.; ISLAM, N. M.; HAKUTA, Y.; IMAI, Y.; UENO, N. Hydrothermal synthesis of BaTiO₃ nanoparticles using a supercritical continuous flow reaction system. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 12, p. 1968-1972, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysro.2010.03.034>.

HE, F.; REN, W.; LIANG, G.; SHI, P.; WU, X.; CHEN, X. Structure and dielectric properties of barium titanate thin films for capacitor applications. **Ceramics International**, v. 39, p. S481-S485, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.118>.

HOWARD, C. J.; CARPENTER, M. A. Octahedral tilting in cation-ordered Jahn-Teller distorted perovskites - a group-theoretical analysis. **Acta Crystallographica Section B**, v. 66, n. 1, p. 40-50, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768109048010>.

HUANG, P.-S.; LEE, K.-J.; WANG, Y.-H. Magnesium Zirconate Titanate Thin Films Used as an NO₂ Sensing Layer for Gas Sensor Applications Developed Using a Sol-Gel Method. **Sensors**, v. 21, n. 8, p. 2825, 2021. DOI: <https://doi.org/110.3390/s21082825>.

HUANG, Y.; LIU, J.; DENG, Y.; QIAN, Y.; JIA, X.; MA, M.; YANG, C.; LIU, K.; WANG, Z.; QU, S.; WANG, Z. The application of perovskite materials in solar water splitting. **Journal of Semiconductors**, v. 41, n. 1, p. 011701, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011701>.

HUSSAIN, T.; JUNAID, M.; QAYYUM, H. A. Preparation of Ba-doped SrTiO₃ photocatalyst by sol-gel method for hydrogen generation. **Chemical Physics Letters**, v. 754, p. 137741, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137741>.

HWANG, H. Y. Oxygen vacancies shine blue. **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p. 803-804, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1515>.

IBRAGIMOV, T.; IMAMALIYEV, A.; BAYRAMOV, G. Influence of barium titanate particles on electro-optic characteristics of liquid crystalline mixture H-37. **Optik**, v. 127, n. 3, p. 1217-1220, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.10.225>.

IHLEFELD, J. F.; BORLAND, W. J.; MARIA, J.-P. Enhanced Dielectric and Crystalline Properties in Ferroelectric Barium Titanate Thin Films. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 7, p. 1199-1203, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200601159>.

ISHIHARA, T. Inorganic Perovskite Oxides. In: KASAP, S.; CAPPER, P. **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**, Cham: Springer International Publishing, 2017. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_59.

ITOH, M.; WANG, R.; INAGUMA, Y.; YAMAGUCHI, T.; SHAN, Y.; NAKAMURA, T. Ferroelectricity induced by oxygen isotope exchange in strontium titanate perovskite. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 17, p. 3540, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3540>.

JAHN, H. A.; TELLER, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states-I-Orbital degeneracy. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 161, n. 905, p. 220-235, 1937. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1937.0142>.

JANSEN, E.; SCHAFER, W.; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 4, p. 492-496, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889893012348>.

JAYABAL, P.; SASIREKHA, V.; MAYANDI, J.; JEGANATHAN, K.; RAMAKRISHNAN, V. A facile hydrothermal synthesis of SrTiO₃ for dye sensitized solar cell application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 456-461, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.012>.

Jl, Q.; BI, L.; ZHANG, J.; CAO, H.; ZHAO, X. S. The role of oxygen vacancies of ABO₃ perovskite oxides in the oxygen reduction reaction. **Energy & Environmental Science**, v. 13, n. 5, p. 1408-1428, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0EE00092B>.

JIA, Y.; ZHAO, D.; LI, M.; HAN, H.; LI, C. La and Cr Co-doped SrTiO₃ as an H₂ evolution photocatalyst for construction of a Z-scheme overall water splitting system. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 3, p.421-430. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(18\)63027](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(18)63027).

JIAN, G.; XUE, F.; GUO, Y.; YAN, C. Orientation Dependence of Elastic and Piezoelectric Properties in Rhombohedral BiFeO₃. **Materials**, v. 11, n. 12, p. 2441, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma11122441>.

JIANG, B.; IOCOZZIA, J.; ZHAO, L.; ZHANG, H.; HARN, Y.-W.; CHEN, Y.; LIN, Z. Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 4, p. 1194-1228, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CS00583D>.

JOSHI, U. A.; YOON, S.; BAIK, S.; LEE, J. S. Surfactant-Free Hydrothermal Synthesis of Highly Tetragonal Barium Titanate Nanowires: A Structural Investigation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 25, p. 12249-12256, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0600110>.

JR, M. J. C. Future trends in microwave synthesis. **Future Science**, v. 2, n. 2, p. 151-155, 2010. DOI: <https://doi.org/10.4155/fmc.09.133>.

JYOTHI, G.; GOPCHANDRAN, K. G. Role of La³⁺ ion substitution sites on the photoluminescence properties of the SrTiO₃:Eu³⁺ phosphors. **Journal of Science: Advanced**

Materials and Devices, v. 5, n. 2, p. 233-241, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.04.006>.

KAMIHARA, Y.; WATANABE, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 11, p. 3296-3297, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja800073m>.

KAN, D.; TERASHIMA, T.; KANDA, R.; MASUNO, A.; TANAKA, K.; CHU, S.; KAN, H.; ISHIZUMI, A.; KANEMITSU, Y.; SHIMAKAWA, Y.; TAKANO, M. Blue-light emission at room temperature from Ar^+ -irradiated SrTiO_3 . **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p. 816-819, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1498>.

KANHERE, P.; CHEN, Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. **Molecules**, v. 19, n. 12, p. 19995-20022, 2014. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules191219995>.

KARAPHUN, A.; HUNPRATUB, S.; SWATSITANG, E. Effect of annealing on magnetic properties of Fe-doped SrTiO_3 nanopowders prepared by hydrothermal method. **Microelectronic Engineering**, v. 126, p. 42-48, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.05.001>.

KARIMI, L.; ZOHOORI, S.; YAZDANSHENAS, M. E. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 581-588, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.11.010>.

KAUR J.; KOTNALA R.K.; VERMA K.C. Surfactant free hydrothermal synthesis, electrical, optical and ferroelectric properties of BaTiO_3 nanoparticles. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 14, n. 3-4, p. 219-223, 2012.

KHAN, H.; SWATI, I. K. Fe^{3+} -doped Anatase TiO_2 with d-d Transition, Oxygen Vacancies and Ti^{3+} Centers: Synthesis, Characterization, UV-vis Photocatalytic and Mechanistic Studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 23, p. 6619-6633, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01104>.

KHEDHRI, M. H.; ABDELMOULA, N.; KHEMAKHEM, H.; DOUALI, R.; DUBOIS, F. Structural, spectroscopic and dielectric properties of Ca-doped BaTiO_3 . **Applied Physics A**, v. 125, n. 3, p. 193, 2019 DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2487-y>.

KHIRADE, P. P.; BIRAJDAR, S. D.; RAUT, A. V.; JADHAV, K. M. Multiferroic iron doped BaTiO_3 nanoceramics synthesized by sol-gel auto combustion: Influence of iron on physical properties. **Ceramics International**, v.42, n.10, p. 12441-12451, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.021>.

KHIRADE, P. P.; KOUNSALYEA, J. S.; CHAVANA, A. R.; SABLEA, D.; BIRAJDARA, S. D.; JADHAVA, K. M. Effect of Fe^{3+} substitution on structural and magnetic properties of barium titanate nanoceramics. **Bionano Frontier**, v.8, n. 3, p. 154, 2015.

KIM, Y. Changes in Physical Properties of Ta⁵⁺-doped BaTiO₃ Solid Solution. **Applied Science and Convergence Technology**, v. 27, n., p. 126-129, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5757/ASCT.2018.27.6.126>.

KOLAHALAM, L. A.; KASI VISWANATH, I. V.; DIWAKAR, B. S.; GOVINDH, B.; REDDY, V.; MURTHY, Y. L. N. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 2182-2190, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>.

KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 9, p. 1537-1543, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200274091537>.

KOMARNENI, S.; ROY, R. Titania gel spheres by a new sol-gel process. **Materials Letters**, v. 3, n. 4, p. 165-167, 1985. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(85\)90151-X](https://doi.org/10.1016/0167-577X(85)90151-X).

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90004-J](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90004-J).

KOSTYUKHIN, E. M.; KUSTOV, A. L.; KUSTOV, L. M. One-step hydrothermal microwave-assisted synthesis of LaFeO₃ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14384-14388, 2019 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.155>.

KÜÇÜK, Ö.; TEBER, S.; CIHAN KAYA, İ.; AKYILDIZ, H.; KALEM, V. Photocatalytic activity and dielectric properties of hydrothermally derived tetragonal BaTiO₃ nanoparticles using TiO₂ nanofibers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 765, n., p. 82-91, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.165>.

KUMAR, M.; BASERA, P.; SAINI, S.; BHATTACHARYA, S. Role of Defects in Photocatalytic Water Splitting: Monodoped vs Codoped SrTiO₃. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 19, p. 10272-10279, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11160>.

KUMBHAR, S.; MAHADIK, M.; CHOUGULE, P.; MOHITE, V.; HUNGE, Y.; RAJPURE, K.; MOHOLKAR, A.; BHOSALE, C. Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO₃) thin films obtained by spray pyrolysis method. **Materials Science-Poland**, v. 33, n. 4, p. 852-861, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0107>.

LAKSHMI, B. B.; DORHOUT, P. K.; MARTIN, C. R. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 3, p. 857-862, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm9605577>.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System(GSAS). **Los Alamos National Laboratory**, Report LAUR 86-748, 2000.

LEE, W. W., CHUNG, W.-H., HUANG, W.-S., LIN, W.-C., LIN, W.-Y., JIANG, Y.-R., CHEN, C.-C. Photocatalytic activity and mechanism of nano-cubic barium titanate prepared by a hydrothermal method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 4, p. 660-669, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.005>.

LI, J.; LI, S.; LIU, F.; ALIM, M. A.; CHEN, G. The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 14, n. 8, p. 483-486, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1023916716329>.

LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ESKOLA, K. O.; KOTLOV, A.; CARLSON, S.; WELTER, E.; BRITO, H. F.; BETTINELLI, M.; JUNGNER, H.; HÖLSÄ, J. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. **European Journal of Mineralogy**, v. 24, p. 885-890, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2224>.

LI, P.; LIU, C.; WU, G.; HENG, Y.; LIN, S.; REN, A.; LV, K.; XIAO, L.; SHI, W. Solvothermal synthesis and visible light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Fe-doped SrTiO₃. **RSC advances**, v. 4, n. 88, p. 47615-47624, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA06630H>.

LI, R.; LIU, F.; ZHANG, C.; LIU, J.; ZHOU, J.; XU, L. Electrical properties of Fe-doped SrTiO₃ with B-site-deficient for SOFC anodes. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 21684-21687, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.167>.

LI, S. B.; YAO, Y.; JIA, Y. Z.; YAN, J.; XIE, S. L. Raman Spectra of SrTiO₃ Prepared by Direct Current Arc Discharge Plasma Process. **Advanced Materials Research**, v. 1004-1005, p. 415-419, 2014. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1004-1005.415>.

LI, W.-B.; ZHOU, D.; XU, R.; WANG, D.-W.; SU, J.-Z.; PANG, L.-X.; LIU, W.-F.; CHEN, G.-H. BaTiO₃-Based Multilayers with Outstanding Energy Storage Performance for High Temperature Capacitor Applications. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 8, p. 5499-5506, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00664>.

LIMA, R. C. **Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês**. 2006. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

LIN, F.; SHI, W. Effects of doping site and pre-sintering time on microstructure and magnetic properties of Fe-doped BaTiO₃ ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n.3, p. 451-456, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.11.013>.

LIN, J. -F.; SPEZIALE, S.; MAO, Z.; MARQUARDT, H. Effects of the electronic spin transitions of iron in lower mantle minerals: Implications for deep mantle geophysics and geochemistry. **Reviews of Geophysics**, v. 51, n. 2, p. 244-275, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/rog.20010>.

LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Clarendon Press, Oxford, 2001.

LIU, J. W.; CHEN, G.; LI, Z. H.; ZHANG, Z. G. Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 12, p. 3704-3708, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.014>.

LIU, Y.; WANG, W.; XU, X.; MARCEL VEDER, J.-P.; SHAO, Z. Recent advances in anion-doped metal oxides for catalytic applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 13, p. 7280-7300, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA09913H>.

LONGO, E.; VARELA, J.; VOLANTI, D.; CAVALCANTE, L.; KEYSON, D.; LIMA, R.; MOURA, A.; MOREIRA, M.; MACÁRIO, L.; JÚNIOR, M. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, p. 352-357, 2007.

LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; COSTA, M. G. S.; MOREIRA, M. L.; DE FIGUEIREDO, A. T.; ANDRÉS, J.; VARELA, J.A.; LONGO, E. First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites. **Theoretical Chemistry Accounts**, p. 124, v. 5-6, p. 385-394, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00214-009-0628-7>.

LONGO, V. M.; DE FIGUEIREDO, A. T.; DE LÁZARO, S.; GURGEL, M. F.; COSTA, M. G. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; MASTELARO, V.R.; DE VICENTE, F.S.; HERNANDES, A.C.; FRANCO, R. W. A. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, p. 104, v. 2, p. 023515, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2956741>.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1-7, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.

LOWRY, G. V.; GREGORY, K. B.; APTE, S. C.; LEAD, J. R. Transformations of Nanomaterials in the Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 13, p. 6893-6899, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/es300839e>.

LUCENA, P. R. D.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. D. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000200011>.

LU, S. G.; XU, Z. K.; CHEN, H.; MAK, C. L.; WONG, K. H.; LI, K. F.; CHEAH, K. W. . Time-resolved photoluminescence of barium titanate ultrafine powders. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 6, p. 064103, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2182075>.

MAGALHÃES, R. S.; JUNIOR, W. D. M.; SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R.; LI, M. S.; LONGO, E. Síntese de BaTiO₃ e SrTiO₃ pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando anatase como precursor de titânio. **Química Nova**, v. 40, p. 166-170, 2017. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160181>.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.

MALMROS, G.; THOMAS, J. O. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. **Journal**

of **Applied Crystallography**, v. 10, n. 1, p. 7–11, 1977. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0021889877012680>.

MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 181, n. 1, p. 52-58, 2007 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.052>.

MANDAL, T. K. Characterization of tetragonal BaTiO₃ nanopowders prepared with a new soft chemistry route. **Materials Letters**, v. 61, n. 3, p. 850-854, 2007 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.06.006>.

MARINHO, J. Z. **Influência dos íons Ce⁴⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺ nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco**. 2017. 161 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2017.62>.

MAZZO, T.M. **Propriedade fotoluminescente dos materiais CaTiO₃ e Ca_{1-x}Eu_xTiO₃**. 2011. 121 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Paulista, Araraquara, 2011.

MEDHI, R.; MARQUEZ, M. D.; LEE, T. R. Visible-Light-Active Doped Metal Oxide Nanoparticles: Review of their Synthesis, Properties, and Applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 7, p. 6156-6185, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01035>.

MÉNDEZ-GALVÁN, M.; CELAYA, C. A.; JARAMILLO-QUINTERO, O. A.; MUÑIZ, J.; DÍAZ, G.; LARA-GARCÍA, H. A. Tuning the band gap of M-doped titanate nanotubes (M= Fe, Co, Ni, and Cu): an experimental and theoretical study. **Nanoscale Advances**, v. 3, n 5, p. 1382-1391, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0NA00932F>.

MENG, L.-Y.; WANG, B.; MA, M.-G.; LIN, K.-L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v. 1-2, p. 63-83, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2016.11.003>.

MIAO, M.; LIU, R.; THAIBOONROD, S.; SHI, L.; CAO, S.; ZHANG, J.; FANG, J.; FENG, X. Silver nanowires intercalating Ti₃C₂T_x MXene composite films with excellent flexibility for electromagnetic interference shielding. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 9, p. 3120-3126, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TC06361G>.

MICHA, D. N.; PENELLO, G. M.; KAWABATA, R. M. S.; CAMAROTTI, T. "Vendo o invisível": experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 33, p. 01-06, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1806-11172011000100015>.

MILLÁN, J.; GODIGNON, P. Wide Band Gap power semiconductor devices. **Spanish Conference on Electron Devices**, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1109/CDE.2013.6481400>

MIZUSAKI, J.; YOSHIHIRO, M.; YAMAUCHI, S.; FUEKI, K. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xFeO_{3- δ} . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 257-266, 1985. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90243-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90243-9).

MOREIRA, M.L. **Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem**. 2010. 136 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO₃ Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm801638d>.

MORI, M.; NAKAMURA, K.; ITOH, T. Crystal Structure and Anomalous Sintering Behavior of (Sr_{0.7}La_{0.3})_{1-x}TiO_{3+δ} Perovskites (0 ≤ x ≤ 0.12) Synthesized by the Pechini Method. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 9, n. 2, p. 021007, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4005611>.

MOURE, C.; PEÑA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 123-148, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.09.001>.

MUSTAPHA, S.; NDAMITSO, M. M.; ABDULKAREEM, A. S.; TIJANI, J. O.; SHUAIB, D. T.; MOHAMMED, A. K.; SUMAILA, A. Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 4, p. 045013, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab52f7>.

NAGAVENI, K.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Structure and Photocatalytic Activity of Ti_{1-x}M_xO_{2+δ} (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) Synthesized by Solution Combustion Method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n.52, p. 20204-20212, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp047917v>.

NEIVA, L.; CARTAXO, A.; BONIFÁCIO, M.; GAMA, L.; BRASILEIRO, M.; OLIVEIRA, J. Síntese de Materiais Cerâmicos com Estrutura Perovskita (BaTiO₃) e Análise das suas Características Estruturais e Constantes Dielétricas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 2, p. 96-104, 2017.

NEMETH, T.; SCHRÖER, P.; KUIPERS, M.; SAUER, D. U. Lithium titanate oxide battery cells for high-power automotive applications – Electro-thermal properties, aging behavior and cost considerations. **Journal of Energy Storage**, v. 31, p. 101656, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101656>.

NIU, B.; XU, Z. Innovating e-waste recycling: From waste multi-layer ceramic capacitors to Nb Pb codoped and ag-Pd-Sn-Ni loaded BaTiO₃ nano-photocatalyst through one-step ball milling process. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 21, p. e00101, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00101>.

NONATO, M.A.R. **Estudo da influência dos íons terras raras Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺ nas propriedades fotoluminescentes e eletroquímicas do CeO₂**. 2019. 148 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.628>.

OLIVEIRA, L. H.; DE MOURA, A. P.; MAZZO, T. M.; RAMÍREZ, M. A.; CAVALCANTE, L. S.; ANTONIO, S. G.; AVANSI, W.; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.

Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ microcrystals synthesized by the microwave–hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 130-139, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.042>.

PARRAVANO, G. Catalytic Activity of Lanthanum and Strontium Manganite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 6, p. 1497-1498, 1953. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01102a522>.

PATIAL, S.; HASIJA, V.; RAIZADA, P.; SINGH, P.; KHAN SINGH, A. A. P.; ASIRI, A. M. Tunable photocatalytic activity of SrTiO_3 for water splitting: Strategies and Future scenario. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.8, n.3, p. 103791, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103791>.

PECHINI, M.P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. US Patent No. 3330697, 1967.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2018, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.

PERUMAL, R. N.; ATHIKESAVAN, V.; NAIR, P. Influence of lead titanate additive on the structural and electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ piezoelectric ceramics. **Ceramics International**, v.44, n. 11, p. 13259-13266, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.155>.

PFAFF, G. Sol–gel synthesis of barium titanate powders of various compositions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n. 6, p. 591-594, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1039/jm9920200591>.

PFAFF, G. Sol–gel synthesis of strontium titanate powders of various compositions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 721-724, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1039/jm9930300721>.

PHOON, B. L.; LAI, C. W.; JUAN, J. C.; SHOW, P.-L.; CHEN, W.-H. A review of synthesis and morphology of SrTiO_3 for energy and other applications. v. 43, n. 10, p. 5151-5174, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.4505>.

PHOON, B. L.; LAI, C. W.; PAN, G.-T.; YANG, T. C.-K.; JUAN, J. C. One-pot hydrothermal synthesis of strontium titanate nanoparticles photoelectrode using electrophoretic deposition for enhancing photoelectrochemical water splitting. **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 9923-9933, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03>.

PISANI JÚNIOR, R.; TONUCCI, L. R. D. S.; INNOCENTINI, M. D. D. M. Inativação de pseudomonas aeruginosa em resíduos de serviços de saúde por microondas **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, p. 284-290, 2008.

POTNIS, P.; TSOU, N.-T.; HUBER, J. A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals. **Materials**, v. 4, n. 2, p. 417-447, 2011. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma4020417>.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2^a ed. CRC press, 2017.

RAJAVARAM, R.; PARK, J.; LEE, J. Defect induced ferromagnetism in h-BaTiO₃ synthesized from t-BaTiO₃ by microwave heating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 712, p. 627-632, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.150>.

RAY, S.K.; CHO, J.; HUR, J. A critical review on strategies for improving efficiency of BaTiO₃-based photocatalysts for wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 290, p. 112679, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112679>.

REDHU, P.; PUNIA, R.; HOODA, A.; MALIK, B. P.; SHARMA, G.; SHARMA, P. Correlation between multifunctional properties of lead free Iron doped BCT perovskite ceramics. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, Part A, p. 17495-17507, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.045>.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967. DOI:10. <https://doi.org/1107/s0365110x67000234>.

ROMEIRO, F. C. **Controle das propriedades estruturais, ópticas e eletrocatalíticas de nanocompósitos de óxidos semicondutores obtidos por aquecimento com microondas**. 2018. 137 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.787>.

ROMEIRO, F.C. **Obtenção de Zn_{1-x}M_xO (M= Mn²⁺ e Co²⁺) pelo método hidrotérmico: estrutura e propriedades ópticas e magnéticas**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

RONDINELLI, J. M.; FENNIE, C. Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites. **Advanced Materials**, v. 24, n. 15, p. 1961-1968, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201104674>.

SAADETNEJAD, D.; YILDIRIM, R. Photocatalytic hydrogen production by water splitting over Au/Al-SrTiO₃. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 2, p. 1116-1122. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10>.

SALEH, T. A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101067, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>.

SANTOS, A. G. D. **Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-d} e LaNi_{0,3}Co_{0,7}O_{3-d} para aplicação na reação de oxidação do CO**. 2010. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SANTOS, H.; SILVA, L.; PASSOS, F. Perovskite-type Mixed Oxides as Catalyst for Syngas Production by Methane Conversion. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 1441-1468, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150079>.

SANTOS, R. M. S.; SANTOS, M. F. Quimioluminescência e bioluminescência. *Química nova*, v. 16, p. 200-209, 1992.

SCHNEEMEYER, L. F.; WASZCZAK, J. V.; ZAHORAK, S. M.; VAN DOVER, R. B.; SIEGRIST, T. Superconductivity in rare earth cuprate perovskites. **Materials Research Bulletin**, v. 22, n. 11, p. 1467-1473, 1987. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90211-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90211-X).

SHANDILYA, M.; RAI, R.; SINGH, J. Review: hydrothermal technology for smart materials. **Advances in Applied Ceramics**, v. 115, n. 6, p. 354-376, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1157131>.

SHENAI, K.; SCOTT, R. S.; BALIGA, B. J. Optimum semiconductors for high-power electronics. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 36, n. 9, p. 1811-1823, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1109/16.34247>.

SOUSA, R. B.; NASCIMENTO, V. A.; MATOS, J. M. E.; LIMA, C. L.; SANTOS, C. M.; SANTOS, M. R. M. C. Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio. **Cerâmica**, v. 61, p. 224-235, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/0366-69132015613581918>.

SOUZA, A. E.; ALMEIDA SANTOS, G. T.; SILVA, R. A.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; PARIS, E. C.; TEIXEIRA, S. R.; LONGO, E. Morphological and Structural changes of $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Powders Obtained by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 9, n. 1, p. 186-192, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02648.x>.

SOUZA, A. E.; SANTOS, G. T. A.; BARRA, B. C.; MACEDO, W. D.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, C. M.; SENOS, A. M. O. R.; AMARAL, L.; LONGO, E. Photoluminescence of SrTiO_3 : Influence of Particle Size and Morphology. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 11, p. 5671-5679, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/cg301168k>.

SOUZA, A. E.; TEIXEIRA, S. R.; -SANTOS, C. M.; SCHREINER, W. H.; LISBOA FILHO, P. N.; LONGO, E. Photoluminescence activity of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$: dependence on particle size and morphology. **Journal Materials Chemistry C**, v. 2, n. 34, p. 7056-7070, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4tc00897a>.

SRILAKSHMI, C.; VIJAY KUMAR, H.; PRAVEENA, K.; SHIVAKUMARA, C.; MURALIDHAR NAYAK, M. A highly efficient iron doped BaTiO_3 nanocatalyst for the catalytic reduction of nitrobenzene to azoxybenzene. **RSC Advances**, v. 4, n. 36, p. 18881-18884, 2014. DOI: <https://dx.doi.org/10.1039/C4RA00595C>.

SRIVASTAVA, D.; NORMAN, C.; AZOUGH, F.; SCHÄFER, M. C.; GUILMEAU, E.; FREER, R. Improving the thermoelectric properties of SrTiO_3 -based ceramics with metallic inclusions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 723-730, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.033>.

SUN, C.; ALONSO, J. A.; BIAN, J. Recent Advances in Perovskite-Type Oxides for Energy Conversion and Storage Applications. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 2, p. 2000459, 2021 DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.202000459>.

TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. **Química Nova**, v. 32, p. 1129-1133, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000500009>.

TANABE, Y.; SUGANO, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions II. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 9, n. 5, p. 766-779, 1954. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.

TAZAKI, R.; FU, D.; ITOH, M.; DAIMON, M.; KOSHIHARA, S.-Y. Lattice distortion under an electric field in BaTiO₃ piezoelectric single crystal. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 21, p. 215903, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/21/215903>.

TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 237-328, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60019-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60019-X).

TIHTIH, M.; IBRAHIM, J. F. M.; KUROVICS, E.; ABDELFATTAH, M. Study on the effect of Bi dopant on the structural and optical properties of BaTiO₃ nanoceramics synthesized via sol-gel method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1527, p. 012043, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1527/1/012043>.

TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n.2, p. 210-213, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0021889801002242>.

TOMAR, A. K.; SINGH, G.; SHARMA, R. K. Charge storage characteristics of mesoporous strontium titanate perovskite aqueous as well as flexible solid-state supercapacitor cell. **Journal of Power Sources**, v. 426, p. 223-232, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.049>.

UPADHYAY, R. K.; SHARMA, D. Fe doped BaTiO₃ sensitized by Fe₃O₄ nanoparticles for improved photoelectrochemical response. **Materials Research Express**, v. 5, n. 1, p. 015913, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa7d8>.

UPADHYAY, S.; SHRIVASTAVA, J.; SOLANKI, A.; CHOUDHARY, S.; SHARMA, V.; KUMAR, P.; SINGH, N.; SATSANGI, V. R.; SHRIVASTAV, R.; WAGHMARE, U. V.; DASS, S. Enhanced Photoelectrochemical Response of BaTiO₃ with Fe Doping: Experiments and First-Principles Analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 49, p. 24373-24380, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp202863a>.

UWE, H.; SAKUDO, T. Stress-induced ferroelectricity and soft phonon modes in SrTiO₃. **Physical Review B**, v. 13, n. 1, p. 271-286, 1976. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.271>.

VALDERRAMA, G.; KIENNEMANN, A.; GOLDWASSER, M. R. Dry reforming of CH₄ over solid solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 142-148, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.069>.

VAN MINH, N.; PHUONG, D. T. T. Dopant effects on the structural, low temperature Raman scattering and electrical transport properties in SrTi_{1-x}Fe_xO₃ nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 255-260, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2242-5>.

VENKATESWARLU, K.; CHANDRA BOSE, A.; RAMESHBABU, N. X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 20, p. 4256-4261, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.07.020>.

VERMA, K. C.; GUPTA, V.; KAUR, J.; KOTNALA, R. K. Raman spectra, photoluminescence, magnetism and magnetoelectric coupling in pure and Fe doped BaTiO₃ nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, p. 5–11, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.025>.

VILLAFUERTE-CASTREJÓN, M. E.; MORÁN, E.; REYES-MONTERO, A.; VIVAR-OCAMPO, R.; PEÑA-JIMÉNEZ, J.-A.; REA-LÓPEZ, S.-O.; PARDO, L. Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. **Materials**, v. 9, n. 1, p. 21, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma9010021>.

VOROB'YEV, Y. I.; KONEV, A. A.; MALYSHONOK, Y. V.; AFONINA, G. F.; SAPOZHNIKOV, A. N. Tausonite, SrTiO₃, a new mineral of the perovskite group. **International Geology Review**, v. 26, n. 4, p. 462-465, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1080/00206818409466573>.

WANG, C.; DENG, Z.-X.; ZHANG, G.; FAN, S.; LI, Y. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in alcohols. **Powder Technology**, v. 125, n. 1, p. 39-44, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00523-X](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00523-X).

WANG, C. S.; KLEIN, B. M. First-principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. I. Self-consistent energy bands, charge densities, and effective masses. **Physical Review B**, v. 24, n. 6, p. 3393-3416, 1981. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.3393>.

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**, v. 44, n. 15, p. 5371-5408, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CS00113G>.

WENDELBO, R.; AKPORIAYE, D. E.; KARLSSON, A.; PLASSEN, M.; OLAFSEN, A. Combinatorial hydrothermal synthesis and characterisation of perovskites. **Journal of the**

European Ceramic Society, v. 26, n. 6, p. 849-859, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.031>.

WEI, X.; XU, G.; REN, Z.; WANG, Y.; SHEN, G.; HAN, G. Size-controlled synthesis of BaTiO₃ nanocrystals via a hydrothermal route. **Materials Letters**, v. 62, n. (21-22), p. 3666-3669, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.02>.

WERMUTH, T. B.; ARCARO, S.; VENTURINI, J.; HUBERT RIBEIRO, T. M.; DE ASSIS LAWISCH RODRIGUEZ, A.; MACHADO, E. L.; FRANCO DE OLIVEIRA, T.; FRANCO DE OLIVEIRA, S. E.; BAIBICH, M. N.; BERGMANN, C. P. Microwave-synthesized KNbO₃ perovskites: photocatalytic pathway on the degradation of rhodamine B. **Ceramics International**, v. 45, n. 18, Part A, p. 24137-24145, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.122>.

WU, Y.; FAN, Y.; LIU, N.; PENG, P.; ZHOU, M.; YAN, S.; CAO, F.; DONG, X.; WANG, G. Enhanced energy storage properties in sodium bismuth titanate-based ceramics for dielectric capacitor applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 21, p. 6222-6230, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9tc01239g>.

XIE, T.-H.; SUN, X.; LIN, J. Enhanced Photocatalytic Degradation of RhB Driven by Visible Light-Induced MMCT of Ti(IV)–O–Fe(II) Formed in Fe-Doped SrTiO₃. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 26, p. 9753-9759, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp711797a>.

YAKOUT, S. M. Influence of Na and Na/Fe doping on the dielectric constant, ferromagnetic and sunlight photocatalytic properties of BaTiO₃ perovskite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 290, p. 121517, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121517>.

YANG, G.; PARK, S.-J. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. **Materials**, v. 12, n. 7, p. 1177, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12071177>.

YANG, P.; LU, C.; HUA, N.; DU, Y. Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis. **Materials Letters**, v. 57, n. 4, p. 794-801, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(02\)00875-3](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(02)00875-3).

YE, S.; FUH, J.; LU, L. Effects of Ca substitution on structure, piezoelectric properties, and relaxor behavior of lead-free Ba(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ piezoelectric ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 541, p.396-402, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.084>.

YI, Z.; LADI, N. H.; SHAI, X.; LI, H.; SHEN, Y.; WANG, M. Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications? **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 4, p. 1276-1289, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8na00416a>.

YUHUAN, X. **Ferroelectric materials and their applications**. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Holanda, 1991.

YU, Z.; SHI, P.; REN, W.; WU, X.; YAO, X. Structural and dielectric properties of SrFe_xTi_{1-x}O₃ (x = 0.001, 0.005 and 0.01) ceramics. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 3, n. 1, p. 1350006, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1142/S2010135X13500069>.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000600016>.

ZENG, M. Surface reaction characteristics at low temperature synthesis BaTiO₃ particles by barium hydroxide aqueous solution and titanium tetraisopropoxide. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 15, p. 6636-6643, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.090>.

ZHANG, G.; LIU, G.; WANG, L.; IRVINE, J. T. S. Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 21, p. 5951-5984. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cs00769k>.

ZHANG, H. A theory for structural phase transitions in BaTiO₃ single crystal and PbZrO₃-_xPbTiO₃ solid solution. **AIP Advances**, v. 3, n. 4, p. 042118, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4802874>.

ZHANG, H.; ZHANG, X.; MA, J. G. Structural Formability of ABO₃-Type Perovskite Compounds: Bond Valence Analysis. **Applied Mechanics and Materials**, v. 470, p. 84-87, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.470.84.

ZHANG, X.; WANG, X.; CHAI, J.; XUE, S.; WANG, R.; JIANG, L.; WANG, J.; ZHANG, Z.; DIONYSIOU, D.D.. Construction of novel symmetric double Z-scheme BiFeO₃/CuBi₂O₄/BaTiO₃ photocatalyst with enhanced solar-light-driven photocatalytic performance for degradation of norfloxacin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 272, p. 119017, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119017>.

ZHANG, Z.; ZHAO, L.; WANG, X.; YANG, J. The Preparation and Electrical Properties of SrTiO₃-Based Capacitor-Varistor Double-Function Ceramics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, n. 1, p. 367-370, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-004-5819-z>.

ZHOU, Z.; LAN, C.; WEI, R.; HO, J. C. Transparent metal-oxide nanowires and their applications in harsh electronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 2, p. 202-217, 2019. DOI: 1 <https://doi.org/10.1039/C8TC04501A>.

ZHU, Y.-J.; CHEN, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6462-6555, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400366s>.

ZWINKELS, M. F. M.; JÄRÅS, S. G.; MENON, P. G.; GRIFFIN, T. A. Catalytic Materials for High-Temperature Combustion. **Catalysis Reviews**, v. 35, n. 3, p. 319-358, 1993 DOI: <https://doi.org/10.1080/01614949308013910>.