

Universidade de Brasília Instituto de Química Química Tecnológica

Síntese de Niobato de Sódio para Aplicação em Fotocatálise

Marina Lôbo Leal Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias Coorientadora: Prof^a. Dra. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Trabalho de conclusão de curso

Brasília

Marina Lôbo Leal

Síntese de Niobato de Sódio para Aplicação em Fotocatálise

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito para obtenção do título de bacharel em química tecnológica. Marina Lôbo Leal

Síntese de Niobato de Sódio para Aplicação em Fotocatálise

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito para obtenção do título de bacharel em química tecnológica.

Data de aprovação: 03 de novembro de 2021

Orientador: Dr. José Alves Dias Instituto de Química (IQ-UNB)

Dra. Maryene Alves Camargo Instituto de Química (IQ-UNB)

Dra. Fernanda Ribeiro do Carmo Damasceno Faculdade de Engenharia (FE-UFJF)

"Quando eu não te tinha Amava a Natureza como um monge calmo a Cristo... Agora amo a Natureza Como um monge calmo à Virgem Maria, Religiosamente, a meu modo, como dantes, Mas de outra maneira mais comovida e próxima... Vejo melhor os rios quando vou contigo Pelos campos atéà beira dos rios; Sentado a teu lado reparando nas nuvens Reparo nelas melhor — Tu não me tiraste a Natureza... Tu mudaste a Natureza... Trouxeste-me a Natureza para o pé de mim, Por tu existires vejo-a melhor, mas a mesma, [...] Os meus olhos fitaram-na mais demoradamente Sobre todas as coisas. Não me arrependo do que fui outrora Porque ainda o sou."

Alberto Caeiro, O pastor amoroso

Deve ser sobre química!

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer a Deus, que me iluminou e guiou ao longo de todo o processo até o fim da minha graduação.

Em seguida, agradeço à minha família, que sempre estimulou meus estudos e apoiou minhas decisões, em especial meus pais, Franz Eduardo Castelo Branco Leal e Patrícia Marques Lôbo.

Agradeço aos meus avós, por serem sempre um ombro amigo, cheios de conselhos e prontos para oferecer o suporte necessário, além de serem, é claro, grandes inspirações. Aos meus irmãos, Guilherme e Vitória, pela companhia e apoio durante todo o caminho.

Ao meu namorado Sérgio e aos meus amigos, que me oferecem apoio e incentivos essenciais.

Por fim, agradeço aos professores que me auxiliaram nessa jornada, com destaque para o meu orientador, Professor José Alves Dias, e meu colega Pablo, que me ajudou e orientou em cada passo do meu trabalho final; sem os quais eu não teria terminado essa etapa.

Resumo

As reservas mundiais conhecidas de Nióbio se encontram, em sua maioria, em território brasileiro. Com a intenção de atribuir maior valor agregado a produtos majoritariamente nacionais é de suma importância pesquisas que diminuam o custo de produção e encontrem aplicações mais complexas e valiosas para materiais preparados a partir do nióbio. Um dos materiais interessantes que pode ser preparado é o niobato de sódio (NaNbO₃), um sólido promissor no campo de fotocatálise e química verde. Ele é um sólido com estrutura do tipo perovskita, nomenclatura utilizada para se referir a minerais de fórmula geral ABC₃, que possuem propriedades químicas e físicas distintas. A química verde é um campo da química que busca, dentre outras coisas, resolução de problemas ambientais, geração de energia limpa e degradação de poluentes. De acordo com estudos observados na literatura, espera-se que o NaNbO3 funcione bem em reações de fotocatálise, com destaque para as reações de interesse (e.g., fotodegradação do poluente azul de metileno). Em materiais do tipo perovskita, a morfologia e o tamanho de partícula interferem ativamente na capacidade catalítica. Por sua vez, esses dois dependem diretamente de certas condições de síntese, como tempo, temperatura, pressão, concentração de mineralizante e velocidade de cristalização, no geral. Por consequência, abre-se porta para um mundo de novas possibilidades em relação às diferentes nanoestruturas modeláveis devido ao diferente processo de cristalização em estudo.

Palavras-chave: catalisador; niobato de sódio; perovskita; corante; fotocatálise.

Abstract

The world mineral reserves of Niobium are found mostly in Brazilian territory. Attempting to aggregate value to national niobium raw material is of great importance, such that research on how to lower the production costs and more complex and valuable applications are fundamental. One of the interesting materials that can be produced from niobium is the sodium niobate (NaNbO₃), that is a promising solid in the field of photocatalysis and green chemistry. It is a perovskite type material, a class of materials known by the ABC₃ formula that possess distinguished chemical and physical properties. Green chemistry is a chemistry field that seeks the resolution of ambiental problems, the generation of clean energy and the degradation of pollutants, among other things. Accordingly, to studies in the literature, it is expected that the NaNbO3 works well as a photocatalyst. It is possible to put in evidence some interesting reactions (e.g., photodegradation of methylene blue). In perovskite type materials the morphology and the particle size interfere actively on the catalytic capacity. Also, those two depend directly on the synthetic conditions, such as time, temperature, pressure, mineralizer concentration and crystallization speed. Consequently, by studying new synthetic routes, a number of possibilities can be arisen by shaping new nanostructures due to the different crystallization processes studied.

Key words: catalyst; sodium niobate; perovskite; dye; photocatalysis.

Sumário

Lista de Figuras	9
Lista de Abreviaturas e Siglas	11
1 Introdução 1.1 Objetivos Gerais	12 13
 2 Revisão da Literatura 2.1 Indústria Têxtil e Corantes Orgânicos 2.2 Perovskitas Baseadas em Nióbio 2,3 Potencial Aplicação 	14 14 15 27
3 Metodologia 3.1 Síntese dos Materiais 3.2 Caracterização Estrutural 3.2.1 Difração de Raios X	31 31 31 31
4 Resultados e Discussão	32
5 Conclusão	35
6 Dificuldades enfrentadas e perspectivas Futuras	36
Referências Bibliográficas	37

Lista de Figuras

1	Esquema geral da degradação de corantes a partir de um	16
	fotocatalisador.	
2	Estrutura cúbica do Tipo ABO _{3.}	18
3	Elementos químicos que podem ser utilizados na estrutura da	18
	Perovskita.	
4	Dados de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) de Zhu et al.	20
5	Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) dos niobatos de	21
	sódio formados na presença de poliacrilamida por Xue <i>et al</i> . (a) 1 g de	
	NAOH, 0,2g de PA, 48 horas; (b) 1 g de NAOH, 0,2 g de PA, 72 horas;	
	(c) evolução das nanoestruturas: de octaedro a cubo; (d) 2de NAOH, 0,2	
	g de PA, 48 horas; (e) 2 g de NAOH, 0,2 g de PA, 72 horas.	
6	Difratogramas de raios X (DRX) para os três filmes produzidos por G. Li	22
	et al.	
7	Diagrama de fases ternário construído por Magrez et al.	23
8	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Wang et al.	24
9	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) dos materiais de Wang et al.	24
10	Sólidos sintetizados por Liu et al. avaliados por Microscopia Eletrônica de	25
	Varredura (SEM) para (a) NaNbO ₃ e (b) KNbO ₃ .	
11	(FE-SEM) dos niobatos mistos (99% K) (a) nanocubos (b) nanobastontes	25
12	Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da	26
	evolução dos materiais preparados por Bai et al. aumentando a	
	concentração de bases (razão K+/N a+ = 0, 8) (a) 1M; (b) 2M; (c) 5 M.	
13	Atividade fotocatalítica de niobato de sódio relatada por YU, Q. et al.	28
	para (a) RhB e (b) DCP.	
14	Microscopia Eletrônica de Varredura de Li, X. et al. N1, N2 preparados	28
	por reação em estado sólido e C-N1, e C-N2 após tratamento com uréia.	
15	Curvas de degradação da solução de Rodamina B para cada catalisador.	29
16	Figura 16: Curvas de adsorção de azul de metileno por NaNbO $_3$	30
	preparado por Wang, L. <i>et al</i> .	

17	Eficiência	Fotocatalítica	do	NaNbO₃	cúbico	para	diferentes	30
	concentraçõ	ŏes.						
18	Padrão de I	Difração da Amo	stra S	Sintetizada.				32
19	Estrutura cr	ristalina do tipo F	2₁ma					33
20	Estrutura cr	istalina do tipo F	bma.					33

Lista de Abreviaturas e Siglas

a.C	Antes de Cristo
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CeO ₂	Óxido de Cério
COVID-19	Doença do Coronavírus
DCP	2,4-diclorofenol
DRX	Difração de raios X de pó
EG	Etilenoglicol
EN	Etilenodiamina
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro(III)
H ₂ O	Água
КОН	Hidróxido de Potássio
L	Litro
Nb_2O_5	Pentóxido de Nióbio
NaNbO ₃	Niobato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
OD	Oxigênio Dissolvido
PA	Poliacrilamida
PLD	Deposição por laser pulsado
RhB	Rodamina B
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TiO ₂	Óxido de Titânio
UV	Ultravioleta
ZnO	Óxido de Zinco
ZrO ₂	Óxido de Zircônio

1. Introdução

O descarte de águas residuais industriais contendo corantes levou a uma grave contaminação em muitos países em todo o mundo [1]. Ao logo do tempo, alguns processos químicos foram utilizados para a degradação desses efluentes tóxicos, como por exemplo: oxidação, hidrólise ou outras reações químicas que ocorrem em âmbito industrial [2, 3]. Nos dias de hoje, o processo mais utilizado se baseia em reações fotocatalíticas, que, na presença de um catalisador, possibilitam degradar rapidamente as diversas classes de corantes [4].

Ao longo dos anos, diversos estudos foram realizados sobre as aplicações de fotocatálise na descontaminação do meio ambiente. Entre os materiais estudados, destacaram-se, por suas propriedades, os semicondutores. Eles apresentam boa durabilidade, baixos custos e alta estabilidade química e fotoquímica [4, 5]. Assim sendo, os seguintes óxidos semicondutores foram foco de muitos estudos: TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, ZrO₂ e CeO₂ [6-9]. Entre eles, ressalta-se, por ser um dos materiais mais usados na degradação de poluentes orgânicos, o dióxido de titânio (TiO₂). Ele se sobressai por seu baixo custo, propriedades de auto reuso e facilidade de modificações estruturais e morfológicas. O dióxido de titânio é um fotocatalisador ativo na região UV, com seu *bandgap* igual a 3,2 eV [10].

Entre os novos materiais que vêm ganhando notoriedade, estão as perovskitas baseadas em nióbio, em especial o niobato de sódio (NaNbO₃). [11, 12]. Uma das principais propriedades interessantes desses niobatos é a presença de sítios octaédricos do tipo NbO₆. As nanoestruturas de perovskitas têm atraído bastante atenção da comunidade científica no campo de degradação de poluentes orgânicos por conta de propriedades como alta cristalinidade, abundância dos precursores e baixo impacto ambiental [11, 12, 13]. O niobato de sódio pode possuir sistema ortorrômbico, cúbico e tetragonal. As transições de fase dependem de fatores como temperatura, pressão e tipo de síntese [14].

Entre as nanoestruturas de NaNbO₃ reportadas nos estudos fotocatalíticos, destacam-se as de grupo pontual Pbma, ortorrômbica, mais estável a temperatura

ambiente; e a cúbica, estável apenas em altas temperaturas. É atribuída à fase cúbica (Pm3m) uma melhor resposta à luminosidade, graças à alta simetria do sistema cristalográfico, induzida pelas estruturas eletrônicas [11,14].

1.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho visa estudar a síntese de perovskitas de nióbio a partir da rota hidrotérmica para a obtenção de nanoestruturas com propriedades morfológicas e texturais aprimoradas para aplicação em catálise. Além disso, pretende verificar a viabilidade técnica da síntese hidrotérmica de niobato de sódio cristalino tendo o oxalato de nióbio como precursor. Os materiais preparados serão inicialmente caracterizados por difração de raios X de pó (DRX).

Revisão da Literatura

2,1 Indústria Têxtil e Corantes Orgânicos

Uso de agentes colorantes pela humanidade remonta à idade da pedra. Ainda no período Neolítico, o homem pré-histórico já usava formulações feitas usando corantes e pigmentos naturais para deixar sua marca no mundo. Há, ainda, registros de tecidos sendo tingidos no antigo Egito. Em 1.500 a.C., a própria Cleópatra, seu esposo Júlio César e membros da família real eram os únicos autorizados a usar tecidos tingidos de roxo, uma cor cuja formulação demandava muito trabalho e as matérias primas (moluscos da família *Muricidae*) eram muito raras em relação à quantidade requerida para tingir peças inteiras - sendo, portanto, associada à riqueza, ao sucesso e à soberania [15]. A partir do século 19, a utilização de corantes sintéticos dominou a indústria.

A indústria têxtil é um segmento industrial muito forte. Ela emprega milhares de trabalhadores e produz, diariamente, algumas toneladas de roupas. Para isso, ela chega a usar entre 50 e 100 L de água por quilo de roupa. Dessa forma, é um segmento industrial que produz uma quantidade muito significativa de efluentes. Entre 10 e 20 por cento dos corantes usados não se aderem à fibra, e ainda, após as operações de lavagem, no acabamento do produto final, a tinta em excesso ou que não se aderiu totalmente contamina a água de lavagem [1].

Dentro da química, o segmento da química verde se encarrega do estudo de como minimizar os impactos da interferência humana sobre a natureza, buscando um mundo mais sustentável e menos poluído [16]. A catálise é o nono princípio da química verde. Os catalisadores são espécies químicas que oferecem uma rota alternativa, de custo energético significativamente menor que o original, propiciando um caminho com menor energia de ativação, ou seja, geram processos mais econômicos, que consomem menos energia e, por consequência, causam menor impacto ambiental. Dentro do conceito de química verde, ainda há de se compreender a importância do tratamento de efluentes industriais. Como apresentado, as indústrias, em especial a indústria têxtil, consomem, diariamente, um volume grande de água e, por consequência, produzem um volume

considerável de efluentes. Os compostos orgânicos presentes nesses efluentes, como corantes, quando não são tratados antes de serem liberados em rios, lagos ou nos mais diversos reservatórios aquáticos, podem se bioacumular nos seres presentes no ecossistema em questão, originando problemas referentes à sua toxicidade, a longo prazo, tanto em plantas, como nos animais aquáticos. Ademais, os corantes dispersos nas águas da hidrosfera aumentam a opacidade das águas onde se encontram, o que diminui a permeabilidade da luz na água. Na medida em que eles disputam a absorção da luz, o processo fotossintético das plantas do ecossistema se modifica. Essa alteração tem efeitos deletérios; entre eles, provavelmente o mais significativo, é rápida a diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido (OD), o que pode levar diversas espécies à morte, impelindo o ecossistema como um todo ao desequilíbrio [16].

2,2 Perovskitas Baseadas em Nióbio

Catalisadores heterogêneos são espécies químicas que não se misturam com o meio que atuam em uma reação química. Como se pode observar da Figura 1, na reação de fotocatálise, o catalisador, ao absorver radiação luminosa (visível ou UV), tem seus elétrons excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), produzindo dois tipos de portadores de carga: elétrons (carga negativa) e buracos (carga positiva) no catalisador [4]. Em geral, as moléculas que reagem com a superfície do catalisador, formando as espécies reativas, são a água e o oxigênio.



Figura 1: Esquema geral da degradação de corantes a partir de um fotocatalisador. Adaptado de ROCHKIND, M. (2015) [4].

A figura 1 retrata os processos que ocorrem na fotodegradação de corantes. Em geral o mecanismo ocorre nas seguintes etapas:

 Primeiro ocorre a absorção dos fótons pelo niobato de sódio, excitando spins da banda de valência (BV) até a banda de condução (BC), formando portadores de carga negativos (e⁻)_{bc} e positivos(b⁺)_{bv}, elétrons e buracos, respectivamente.

$$NaNbO_3 + hv -> (e^{-})_{bc} + (b^{+})_{bv}$$
 (1)

 Em seguida, transcorre a redução do oxigênio dissolvido em meio aquoso pelos elétrons fotogerados, o que resulta em radicais livres do tipo O₂⁻, OH• e outros.

$$(e^{-})_{bc} + O2 \rightarrow O_{2}^{-}$$
 (2)

$$O_2^{-} + H^+ + (e^{-})_{bc} -> OH^{-} + OH^{-}$$
 (3)

16

• Concomitantemente, acontece a reação entre os buracos fotogerados e os doadores de elétrons, como H₂O, produzindo radicais livres OH•

$$(b^{+})_{bv} + H_2O -> OH_{+} H^{+}$$
 (4)

 Por fim, ocorre a oxidação do substrato, decorrente da reação quer com os radicais livres formados, quer com os sítios referentes aos buracos do niobato de sódio. Dessa forma, finalmente, originam-se os produtos da degradação, em geral, CO₂, H₂O e outros eventuais subprodutos.

$$MB + (b^{+})_{bv}/OH^{\bullet}/O_{2}^{-} \rightarrow CO_{2} + H_{2}O + subprodutos$$
(5)

É possível entender que uma relação ideal de semicondutor-fotocatalisador exige que o *band gap* do semicondutor seja de tamanho relacionável ao comprimento de onda da luz (entre visível e ultravioleta), pois essa radiação deve, com facilidade, permitir a mudança de orbital dos spins de valência. Além disso, materiais condutores não são indicados, porque neles há uma exacerbada facilidade para que os elétrons voltem, de modo que os elétrons e buracos produzidos não perduram no material, existindo por menos tempo do que seria necessário para interagir com as outras espécies ou moléculas ao redor.

Há a possibilidade de dopar com outros elementos químicos o material fotocatalisador para alterar o *band gap*, aumentando-o ou diminuindo-o, conforme a estrutura do semicondutor é modificada. Os óxidos de estrutura de perovskita, com fórmula estrutural *ABO*₃, possuem célula unitária primitiva cúbica, de modo que os oxigênios apresentam número de coordenação igual a seis e o cátion A está no vértice rodeado por doze oxigênios. A representação da estrutura cúbica está na Figura 2. Existem quatro principais classes de óxidos de perovskitas: $A^0B^{+6}O_3$, $A^+B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ e $A^{+3}B^{+3}O_3$. Os principais elementos químicos que são utilizados nesses materiais podem ser vistos na Figura 3. Na Figura 4 estão destacados em lilás e em roxo os átomos que podem ocupar os sítios *A* e *B* em uma estrutura do

tipo perovskita, respectivamente. Nesse trabalho serão focadas as estruturas do tipo *NaNbO*₃.

O método mais interessante conhecido atualmente para o preparo de perovskitas de nióbio é o hidrotérmico. Ele consiste na realização da síntese usando a água como meio, através da elevação controlada da temperatura, por vezes em pH's muito ácidos ou muito alcalinos. Nesse método a reação é conduzida em um sistema fechado e as substâncias contidas no sistema são aquecidas acima de sua temperatura de ebulição, alcançando pressões superiores a 1 atm, o que promove a formação dos produtos. Ele foi estudado por diferentes grupos, com os metais alcalinos mais usados nas sínteses: *K*, *Na* e *Li*. Algumas vezes foram reportados a escolha e o uso de um único desses metais; em outras, de dois deles foram usados em proporções diferentes [14].



Figura 2: Estrutura cúbica do Tipo ABO3 [14].

1	2	3	4	9	0	'	0	9	10	11	12	13	14	15	10	17	10
н		Atoms included in Shape and															He
Li	Be	e Facet Tailor of Perovskite Oxides in Periodic Table of Elements										в	С	N	0	F	Ne
Na	Mg	in renoute rable of Elements									AI	Si	P	S	CI	Ar	
к	Ca	Sc	TI	۷	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	1	Xe
Ce	Ba	La	Hf	Ta	w	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn

Figura 3: Elementos químicos que podem ser utilizados na estrutura da Perovskita [14].

Vários esforços têm sido feitos especialmente na busca da síntese micro- ou nano-estruturada desses materiais [17]. As perovskitas de nióbio são famosas nos ramos de conversão de energia, sensores inteligentes, transdutores piezelétricos e armazenamento holográfico de dados. Sua fama se dá graças às suas propriedades ópticas, ferroelétricas, piezelétricas e fotocatalíticas interessantes.

Em um estudo de 2012, Zhu *et al.* conseguiram sintetizar niobato de sódio, controlando as formas das estruturas geradas via síntese hidrotérmica [17]. Por meio da síntese do niobato de sódio pela via hidrotérmica, alguns produtos podem ser obtidos, tais como Na₈Nb₆O₁₉ e Na₂Nb₂O₆ hidratados e NaNbO₃ hexagonal. No método proposto por eles, foi usado como agente mineralizador uma mistura de KOH e NaOH. Verificou-se que a orientação da estrutura obtida podia ser alterada pela modificação das concentrações das bases. Apesar dos resultados satisfatórios, a forma dos cristais obtidos e de suas faces não foi tão uniforme quanto a dos que são preparados na presença de tensoativos [17].

Na figura 4, pode-se observar a evolução morfológica dos sólidos conforme o aumento de concentração das bases. As sínteses foram realizadas a 240°C, com duração de 16 horas, com concentração de base aumentando progressivamente. Foram usadas soluções de KOH e NaOH, na proporção 1:1. Na figura 4, as concentrações usadas foram, em (a) 0,6 M; em (b) 0,8 M; em (c) 1,0 M; e em (d) 1,6 M [17].



Figura 4: Dados de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) de Zhu *et al.*variando-se a molaridade da solução de mineralizantes preparada: (a) 0,6 M; em (b) 0,8 M; em (c) 1,0 M; e em (d) 1,6 M [17].

Xue et al. sugeriram sintetizar microcristais de niobato de sódio cúbico fazendo uso do mecanismo de troca iônica. Eles estudaram o papel da poliacrilamida (PA), na mudança estrutural vista na reação proposta: de octaedros a cubos. As cadeias da poliacrilamida, longas e solúveis, interagem com soluções básicas, por meio de seus grupos funcionais, promovendo a movimentação das ligações Nb-O, presentes nos octaedros NbO₆, até a interface de crescimento cristalino [18]. Eles notaram que, aparentemente, as faces (111) são preservadas na presença de PA e que a fase final é majoritariamente octaédrica quando a reação tem duração de 48 horas. Ao aumentar para 72 horas a duração da síntese, as faces (100) são favorecidas: crescem mais rápido. Nas condições estudadas (NaOH 1 g, PA 0,2 g), foram formados sólidos de formato truncado: parte octaédricos, parte cúbicos. Nesse trabalho, ainda, a equipe sugere que outros tensoativos, como o etilenoglicol (EG) e a etilenodiamina (EN) devem funcionar bem como agentes orientadores de crescimento cristalino. Verifica-se que Xue et al. aprofundaram-se no estudo da interferência da poliacrilamida (PA), tendo feito uma análise mais superficial de outros surfactantes, tais como o etilenoglicol (EG) e

a etilenodiamina (EN), por não terem sido o escopo de seu trabalho. Conforme se pode observar da figura 5, as imagens de (*a*) até (*e*) mostram a análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) feita por Xue *et al.* Elas revelam os resultados e as diferenças obtidas nas sínteses feitas pela equipe ao se variar a concentração inicial das bases e o tempo de síntese. Na imagem, em (*c*) é possível observar com clareza a progressão da estrutura de octaedros a cubos. Em (*a*), as estruturas de forma octaédrica foram geradas nas condições: NaOH 1 g, PA 0,2 g, 48 horas; em (*b*), a NaOH 1 g, PA 0,2 g, 72 horas, as estruturas são um intermediário entre a forma octaédrica e cúbica, em (*d*), sob as condições: NaOH 2 g, PA 0,2 g, 48 horas, também são apresentadas estruturas intermediárias e, por fim, em (*e*), são encontradas formas cúbicas usando NaOH 2 g, PA 0,2 g por 72 horas.



Figura 5: Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) dos niobatos de sódio formados na presença de poliacrilamida por Xue *et al.* (*a*) 1 g de NAOH, 0,2 g de PA, 48 horas; (*b*) 1 g de NAOH, 0,2 g de PA, 72 horas; (*c*) evolução das nanoestruturas: de octaedro a cubo;
(*d*) 2 g de NAOH, 0,2 g de PA, 48 horas; (e) 2 g de NAOH, 0,2 g de PA, 72 horas [18].

Li *et al.* usaram a técnica de deposição por laser pulsado (PLD) para fazer filmes finos, cada um com um plano cristalino diferente do niobato de sódio [19]. Os resultados referentes aos difratogramas obtidos para cada um dos filmes preparados se encontram na Figura 6.



Figura 6: Difratogramas de raios X para os três filmes produzidos por G. Li et al. [19].

Em azul, em aproximadamente 2θ =44°, é possível observar um pico referente ao plano (111) do niobato. Em vermelho, em aproximadamente 2θ =34° e 2θ =69°, estão os sinais referentes aos planos (110) e (220), que, como são paralelos, apresentam comportamento similar. Em preto, por fim, estão picos em aproximadamente 2θ =23°, 2θ =47° e 2θ =74°, referentes aos planos (100), (200) e (300), respectivamente. Pela análise dos difratogramas, é possível constatar que, de fato, a técnica utilizada possibilitou a separação das faces de interesse, tornando possível o estudo das atividades catalíticas das faces individualmente.

Magrez *et al.* construíram um diagrama de fase ternário (*KOH- Nb*₂O₅-*H*₂O) para a síntese hidrotérmica do niobato de potássio, mostrando a relação do formato da nanoestrutura do cristal com as proporções das três substâncias na solução inicial. O diagrama apresentado mostra geometricamente as composições possíveis no sistema ternário (KOH-Nb₂O₅-H₂O) e está apresentado na Figura 7. Nas extremidades do triângulo apresentado coexistem duas das substâncias,

sendo que, quanto mais perto da ponta equivalente ao nome da substância, maior a proporção da que está mais perto do ponto de interesse. No interior do triângulo coexistem as três substâncias, sendo que no centro do triângulo equilátero elas estão em proporções iguais. Nesse diagrama, os estudos da equipe se restringiram à área hachurada de branco perto da base do triângulo [20].



Figura 7: Diagrama de fases ternário construído por Magrez et al. [20].

Ge *et al.* obtiveram niobato de potássio microcristalino, com tamanhos na ordem de 0,3 µm, estruturado no formato de microcubos, com grupo espacial Cm2m. No estudo, eles trataram seu material como um nanocristal; no entanto, consultando os parâmetros definidos para nanomateriais, o maior tamanho aceitável é 100 nanômetros, ou seja, o material produzido não se enquadra. Por isso, espera-se que caso esse material possa ser produzido de forma a gerar sólidos ainda menores, esse novo material apresente propriedades ainda melhores. A despeito disso, os pesquisadores não se aprofundaram mais a fundo nessa análise, pois os materiais sintetizados já apresentaram propriedades piezoelétricas excepcionais [21].

Wang *et al.*, ao fazerem a síntese com a presença de tensoativos – no caso foi escolhido o dodecilsulfato de sódio (SDS), deixou-se de obter KNbO₃ em microcubos para observar-se a formação de KNbO₃ em nanobastonetes. Na Figura 8 é possível observar o nanobastonete de niobato de potássio formado na presença de surfactantes [22]. Enquanto isso, na Figura 9, é mostrada a progressão estrutural que ocorre na medida em que se aumenta o tempo de síntese na presença de tensoativo. A reação foi conduzida a 180 °C, com 0,25 M de dodecilsulfato de sódio (SDS). A síntese durou em (*a*): 0,5 horas; (*b*): 1 hora; (*c*): 6 horas; (*d*): 24 horas; (*e*): 48 horas; e (*f*): 72 horas.



Figura 8: Microscopia Eletrônica de Transmissão de Wang et al. [22]



Figura 9: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) dos materiais de Wang *et al.* por diferentes intervalos de tempo: (*a*) 0,5 h; (*b*) 1 h; (*c*) 6 h; (*d*) 24 h; (*e*) 48 h; e (*f*) 72 h [22].

Liu *et al.* prepararam niobatos de sódio poliédricos com faces (110) expostas ao realizar a síntese via hidrotérmica sem adição de nenhum tensoativo. Contudo, os detalhes da síntese não foram relatados no trabalho e resultados semelhantes não foram descritos ainda em nenhum outro estudo [23].



Figura 10: Sólidos sintetizados por Liu *et al.* avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para (*a*) NaNbO₃ e (*b*) KNbO₃. [23]

Sun *et al.* conseguiram sintetizar nanocubos alongados e nanobastonetes de niobato misto (potássio e sódio) via método hidrotérmico. Foi observado que, para o óxido com maior proporção de potássio em relação ao sódio, o sistema cristalino foi ortorrômbico, já quando o óxido foi feito com o sódio em maior proporção, prevaleceu o sistema monoclínico [24].

Bai *et al.* concluíram que a relação K⁺/(K⁺+Na⁺) e a concentração de bases na solução de partida são fatores de interferência determinantes no crescimento dos cubos. Os materiais sintetizados em seu estudo foram analisados por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-SEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). As imagens obtidas se encontram representadas nas figuras 11 e 12, respectivamente [25].



Figura 11: (FE-SEM) dos niobatos mistos (99% K) (a) nanocubos (b) nanobastontes [25].



Figura 12: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da evolução dos materiais preparados por Bai *et al.* aumentando a concentração de bases (razão K+/Na+=0,8) (*a*) 1 M; (*b*) 2 M; (*c*) 5 M [25].

Nanobastonetes de niobato misto orientados na direção (100) suportados foram sintetizados com sucesso. O tipo de material produzido tem grande potencial para aplicações na área de geração de energia, podendo ser usado na criação de aparelhos baseados na conversão de energia piezoelétrica: no processo de cristalização, ao se formar cristais em uma única orientação, gera-se uma estrutura com nanocristais em um único sentido. Posteriormente, quando o suporte em que os nanocristais estão é deformado, ocorre uma polarização dos nanobastonetes suportados, o que pode ser aproveitado para realizar conversão de energia mecânica em energia elétrica [25]. Uma célula piezelétrica produz energia em um sentido quando é deformada em uma determinada direção, por conta da interação das polarizações dos materiais nela, e no outro, quando volta ao seu estado inicial. (a polarização gera movimentação de carga, produzindo corrente alternada) [25].

2,3 Potencial Aplicação

Os corantes sintéticos são extensivamente usados na indústria têxtil. O maior potencial de poluição por corantes está associado à liberação de efluente dessas indústrias [26]. Os impactos gerados pela liberação desses efluentes sem o devido tratamento incluem: bioacumulação de corantes em plantas e animais e aumento da opacidade do meio aquático, implicando a alteração do processo fotossintético das plantas do ecossistema em questão e a consequente diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido disponível na água [26]. Além disso, a dimensão desse impacto pode ser estimada observando o impacto da indústria têxtil. Em 2018, a indústria têxtil brasileira movimentava cerca de 13 bilhões de dólares ao ano, ocupando o 10º lugar na produção mundial de têxteis. Durante a pandemia do COVID-19, todos os setores da economia do mundo esfriaram e, como desdobramento, em 2020, essa mesma indústria movimentou 3,8 bilhões de dólares pelo Brasil [26].

A atividade fotocatalítica do NaNbO₃ foi avaliada, por alguns autores estudados, na degradação do corante sintético azul de metileno. Espera-se que o niobato de sódio possa atuar também na fotodegradação de outros corantes de estrutura similar. Nas etapas de tinturaria e acabamento, uma grande quantidade de água se contamina com corantes. Os corantes são substâncias solúveis que se fixam nas fibras têxteis. Assim, a coloração de fios, fibras e tecidos acontece da seguinte forma: o corante é disperso em água e absorvido pelo substrato têxtil, onde se difunde pelo interior do material e se fixa (com a ajuda de reagentes auxiliares). Em seguida, a peça segue para o acabamento, onde podem ocorrer diversas operações a fim de melhorar a qualidade final do produto; entre elas, aplicação de amaciante, acabamento antirrugas, adição de impermeabilizantes, lixamento, calandragem e outros. Por fim, a peça pode ainda ser submetida à lavagem [27]. O uso de niobato de sódio na fotocatálise foi avaliado, inclusive na fotodegradação do azul de metileno, pelos grupos de YU, Q.; LI, X. e WANG, L. [28-30].

Yu *et al.* prepararam, por meio do método hidrotérmico, usando pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) como precursor, microestruturas de niobato de sódio cúbicas e suportadas em LaAlO₃. As microestruturas cúbicas apresentaram faces (100) expostas, enquanto, nas microestruturas suportadas, as faces expostas eram (111). Eles compararam a atividade fotocatalítica de ambos os materiais preparados usando Rhodamina B (RhB) e 2,4-diclorofonol (DCP), o que está representado nos gráficos exibidos na Figura 13 (*a*) e (*b*) [28].



Figura 13: Atividade fotocatalítica de niobato de sódio relatada por YU, Q. *et al.* para (*a*) RhB e (*b*) DCP [28].

Li *et al.* avaliaram a atividade de microestruturas de niobato de sódio preparadas através do método de reação em estado sólido, usando o precursor Nb₂O₅ [29]. A microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais preparados pelo grupo está apresentada na Figura 14. Eles obtiveram bons resultados fotocatalíticos após tratar os materiais com ureia, conseguindo degradar, em intervalos próximos a uma hora, a Rodamina B (RhB) em solução, como é possível ver na Figura 15 [29].



Figura 14: Microscopia Eletrônica de Varredura de Li, X. *et al.* N1, N2 preparados por reação em estado sólido e C-N1, e C-N2, após tratamento com uréia [29].



Figura 15. Curvas de degradação da solução de Rodamina B para cada catalisador [29].

Wang *et al.* estudaram a fotodegradação de azul de metileno com estruturas de niobato de sódio preparadas. Eles verificaram variáveis como a possibilidade de reuso do catalisador, a capacidade de adsorção e o desempenho fotocatalítico. Eles prepararam nanocubos de niobato de sódio usando oxalato de nióbio no método de cristalização localizada a baixas temperaturas [30]. Eles averiguaram que o niobato de sódio preparado pode ser reusado diversas vezes sem que apresente diminuição considerável de sua capacidade catalítica. Eles também concluíram que o niobato de sódio adsorveu e degradou bem as moléculas de azul de metileno diluídas. Adsorção significativa (95%) foi percebida após 3 minutos, como se pode observar na Figura 16, e a degradação completa do azul de metileno em solução pode ser obtida após apenas 180 minutos na melhor concentração: 1,8 gramas por litro, como se pode ver pela Figura 17 [30].



Figura 16: Curvas de adsorção de azul de metileno por NaNbO3 preparado por Wang, L. et al. [30].



Figura 17: Eficiência Fotocatalítica do NaNbO3 cúbico para diferentes concentrações [30].

3 Metodologia

3.1 Síntese dos Materiais

Os materiais sintetizados foram preparados pelo método hidrotérmico. Inicialmente, foi pesado 1 g de oxalato de nióbio, que em seguida, foi dissolvido em uma solução 20 mL de NaOH. Depois de ser submetida à agitação magnética (300 rpm) por 30 min, a solução resultante foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida de teflon com volume igual a 25 mL e mantida em um forno à vácuo sob a temperatura de 150 °C. O material final foi lavado com água destilada e calcinado a 600 °C por 3 horas, para caracterização posterior.

3.2 Caracterização Estrutural

3.2.1 Difração de Raios X de pó

A difração de raios X de pó (DRX) foi obtida em um difratômetro (Bruker, modelo D8 FOCUS) entre 5°< 20 < 70° (0,02° incremento⁻¹ e tempo de integração de 10 s incremento⁻¹) com radiação Cu-K α de 1,5418 Å (40 kV e 30 mA) e um monocromador de grafite. A análise foi realizada no Instituto de Química, na Central Analítica (CAIQ) da Universidade de Brasília.

4 Resultados Discussão

Os materiais sintetizados a partir da reação hidrotérmica foram caracterizados inicialmente pela difração de raios X. O padrão de difração de raios X obtido na análise da amostra NaNbO₃24h-300°C está apresentado na Figura 18. A análise cuidadosa dos picos de difração revelou seis picos. Eles estão em 20 igual a: 22,8°; 32,6°; 46,4°; 52,5°; 58,0°; 68,1°. Esses picos estão associados aos planos do NaNbO₃: (100),(110),(200),(210), (211) e (220), respectivamente. Essa relação foi estabelecida usando como base de comparação o estudo de picos de reflexão feito por JI, S. *et al.* [31].

A partir dos picos de reflexão obtidos, é possível constatar que foi formado NaNbO₃ cristalino. A ampliação dos picos em 2θ =46,4° e 2θ =46,8° foi mostrada na Figura 18 (b), para que se possa observar que os padrões de difração para as formas P2₁ma e Pbma são muito semelhantes e, sem uma análise de deconvolução de picos, não é possível diferenciar com convicção qual das duas estruturas foi obtida.



Figura 18: Padrão de difração da amostra sintetizada.

O Grupo P21ma possui sistema cristalino ortorrômbico e estrutura similar à apresentada na figura 19:



Figura 19: Estrutura cristalina do tipo P21ma [32].

Enquanto o grupo Pbma possui sistema cristalino, também ortorrômbico, mas estrutura similar à apresentada na figura 20:



Figura 20: Estrutura cristalina do tipo Pbma [32].

Nas Figuras 19 e 20 as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio (O), as amarelas, os átomos de sódio (Na) e os octaedros verdes representados possuem em seus centros átomos de Nióbio.

O tamanho dos domínios cristalinos foi avaliado através da equação de Scherrer (Eq.6)

$$\frac{k\lambda}{\beta cos\theta}$$
 (6)

Onde: k é um fator referente à forma das partículas. Neste trabalho foi adotado o valor 0,9, comumente usado em diversas pesquisas. λ é o comprimento de onda dos raios X. β é a largura à meia altura do pico. E θ é o ângulo da escala x do padrão de difração.

O tamanho de cristalito calculado com essa equação a partir dos picos obtidos pelo DRX foi de cerca de 25 nm. O pico usado para análise foi o referente ao plano (110), que apresentou reflexão de maior intensidade. Apesar de não ser possível avaliar se houve, de fato, formação de nanoestrutura, o tamanho do domínio cristalino obtido na escala nanométrica é um bom indício de que, caso o material seja estruturado, ele será nanoestruturado, e não microestruturado.

5 Conclusão

O presente trabalho teve o intuito de se estudar a síntese de perovskitas de nióbio (NaNbO₃) e agregar valor à materiais com este elemento. Com isso, por meio de revisão analítica da literatura, concluiu-se quais são os parâmetros determinantes na morfologia dos cristais gerados: concentração de base na solução de partida, temperatura, duração da síntese (afinal no método hidrotérmico os caminhos cinético e termodinâmico competem) e presença de tensoativos.

O catalisador proposto para degradação de poluentes orgânicos é promissor, uma vez que absorve em faixa de radiação luminosa, é atóxico, é relativamente barato e possui taxa de reutilização catalítica altíssima, o que o torna interessante para aplicações em processos de descontaminação reais.

No estudo realizado de revisão da literatura, foi avaliado que a fotocatálise é um ótimo método para degradação de moléculas orgânicas, pois dificilmente gera produtos mais tóxicos que os de partida e, muitas vezes esses ainda são degradados pelo catalisador, o que não ocorre normalmente em processos de degradação baseados em meios biológicos, por exemplo.

Foi possível constatar a formação de estruturas cristalinas de niobato de sódio (NaNbO₃) usando um precursor proposto, não convencional: o oxalato de nióbio hidratado. A atividade fotocatalítica do material preparado não pôde ser avaliada até o presente momento, mas, conforme os estudos obtidos na literatura e avaliados na seção "Possível Aplicação" deste trabalho, há boas perspectivas.

6 Dificuldades enfrentadas e perspectivas futuras

O trabalho realizado foi feito no contexto da pandemia do COVID-19, de forma que algumas etapas que inicialmente tinham sido previstas para antes da apresentação da defesa do Trabalho de Conclusão de Curso não puderam ser realizadas a tempo, tendo ficado como trabalhos futuros. Em decorrência da pandemia, por conta da exigência de protocolos especiais de trabalho em laboratório, o período de uso do laboratório ficou mais restrito. Além disso, devido ao maior tempo requerido para execução das análises, o calendário de trabalho elaborado inicialmente teve que ser reformulado e não foi possível chegar à parte de teste de aplicações (fotodegradação). Ademais, a aluna precisou passar por alguns procedimentos médicos ao longo do semestre, o que contribuiu ainda mais para que o tempo disponível para produção de resultados e materiais fosse ainda mais restrito.

Apesar das dificuldades relacionadas ao cronograma, o catalisador proposto pode ser sintetizado e, conforme a revisão da literatura feita, mostrou-se bastante promissor para diferentes aplicações nos trabalhos revisados. Por isso, sugere-se que, em trabalhos futuros, sejam feitas mais investigações acerca da síntese partindo do oxalato de nióbio. Sugere-se que sejam feitas caracterizações via espectroscopia no infravermelho, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ou de Varredura (SEM), espectroscopia RAMAN, espectroscopia de reflectância difusa (DRS). Além disso, propõe-se a realização de um Estudo Cinético detalhado, de forma a se investigar o impacto da variação de tempo de síntese e proporção dos reagentes na formação de nanoestruturas e dos seus tamanhos. Para aplicação em fotocatálise sugere-se o uso da reação modelo de degradação de corantes, em particular, do azul de metileno em meio aquoso. A sugestão do uso desse composto em particular para os estudos de fotodegradação de corantes se deve ao fato de ele ter mecanismo de fotodegradação similar ao de corantes azóicos usados industrialmente e ser facilmente encontrado em laboratório. Assim, poderá ser verificada como a diferença dos parâmetros estruturais, como tamanho de partícula e morfologia, afetam a atividade catalítica.

Referências Bibliográficas

- [1] Fang Han, Venkata Subba, Rao Kambala, Madapusi Srinivasan, Dharmarajan Rajarathnam, and Ravi Naidu. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359(1):25–40, 2009.
- [2] Alessandra Bianco Prevot, Claudio Baiocchi, Maria Carla Brussino, Edmondo Pramauro, Piero Savarino, Vincenzo Augugliaro, Giuseppe Marcì, and Leonardo Palmisano. Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing tio2 suspensions. *Environmental Science & Technology*, 35(5):971– 976, 2001. PMID: 11351544.
- [3] Lev Davydov, Ettireddy P. Reddy, Paul France, and Panagiotis G. Smirniotis. Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on tio2 powders. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32(1):95–105, 2001.
- [4] Malka Rochkind, Sagi Pasternak, and Yaron Paz. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: A critical review. *Molecules*, 20(1):88–110, 2015.
- [5] Dandan Zhu and Qixing Zhou. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring e Management*, 12:100255, 2019.
- [6] H.R. Pouretedal and A. Kadkhodaie. Synthetic ceo2 nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: Kinetics and mechanism. *Chinese Journal of Catalysis*, 31(11):1328–1334, 2010.
- [7] S.M. Tichapondwa, J.P. Newman, and O. Kubheka. Effect of tio2 phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 118-119:102900, 2020. Integrated Water Resources Development and Management: Leaving No One Behind for Water Security in Eastern and Southern Africa.
- [8] Daria Smazna, Sindu Shree, Oleksandr Polonskyi, Sviatlana Lamaka, Martina Baum, Mikhail Zheludkevich, Franz Faupel, Rainer Adelung, and Yogendra Kumar Mishra. Mutual interplay of ZnO micro- and nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2):103016, 2019
- [9] Deblina Majumder, Indranil Chakraborty, Kalyan Mandal, and Somenath Roy. Facet dependent photodegradation of methylene blue using pristine CeO2 nanostructures. *ACS Omega*, 4(2):4243–4251, 2019.

- [10] Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv–vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23):6814–6817, 2018.
- [11] Shensong Wang, Zheng Wu, Jie Chen, Jiangping Ma, Jingshi Ying, Shouchen Cui, Shigang Yu, Yongming Hu, Jinhe Zhao, and Yanmin Jia. Lead-free sodium niobate nanowires with strong piezo-catalysis for dye wastewater degradation. *Ceramics International*, 45(9):11703–11708, 2019.
- [12] Lin Wang, Haoshuang Gu, Jian He, Tingting Zhao, Xuewen Zhang, Chuan Xiao, Hui Liu, Xianghui Zhang, and Yuebin Li. Scale synthesized cubic nanbo3 nanoparticles with recoverable adsorption and photodegradation for prompt removal of methylene blue. *Journal of Alloys and Compounds*, 695:599–606, 2017.
- [13] Gurpreet Singh, Moolchand Sharma, and Rahul Vaish. Exploring the piezocatalytic dye degradation capability of lithium niobate. *Advanced Powder Technology*, 31(4):1771–1775, 2020.
- [14] Keke Huang, Long Yuan, and Shouhua Feng. Crystal facet tailoring arts in perovskite oxides. *Inorg. Chem. Front.*, 2:965–981, 2015.
- [15] Chris Cooksey. Tyrian purple: The first four thousand years. *Science Progress*, 96(2):171–186, 2013. PMID: 23901634.
- [16] Paul Anastas and Nicolas Eghbali. Green chemistry: Principles and practice. *Chem. Soc. Rev.*, 39:301–312, 12 2009.
- [17] Kongjun Zhu, Yang Cao, Xiaohui Wang, Lin Bai, Jinhao Qiu, and Hongli Ji. Hydrothermal synthesis of sodium niobato with controllable shape and structure. *CrystEngComm*, 14:411–416, 2012.
- [18] Junshu Wu and DongfengXue. Crystallization of nanbo3 microcubesby a solution-phase ion exchange route. *CrystEngComm*, 13:3773–3781, 2011.
- [19] Guoqiang Li, Zhiguo Yi, Ying Bai, Weifeng Zhang, and Haitao Zhang. Anisotropy in photocatalytic oxidization activity of nanbo3 photocatalyst. *Dalton Trans.*, 41:10194–10198, 2012.
- [20] A. Magrez, E. Vasco, J. W. Seo, C. Dieker, N. Setter, and L. Forró. Growth of singlevcrystalline knbo3 nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(1):58–61, 2006. PMID: 16471499.

- [21] Haiyan Ge, Yudong Hou, Mankang Zhu, Hao Wang, and Hui Yan. Facile Synthesis and high d33 of sigle-cristalline KNbO3 nanocubes. *Chemical Communications*. 41: 6137-5139, 2008.
- [22] Guozhong Wang, Sverre Magnus Selbach, Yingda Yu, Xitian Zhang, Tor Grande, and Mari-Ann Einarsrud. Hydrothermal synthesis and characterization of knbo3 nanorods. *CrystEngComm*, 11:1958–1963, 2009.
- [23] J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, and Z.G. Zhang. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of atao3 and anbo3 (a=na and k). *International Journal* of Hydrogen Energy, 32(13):2269–2272, 2007. ICHS-2005.
- [24] Ce Sun, Xianran Xing, Jun Chen, Jinxia Deng, Lu Li, Ranbo Yu, Lijie Qiao, and Guirong Liu. Hydrothermal synthesis of single crystalline (k,na)nbo3 powders. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(13):1884–1888, 2007.
- [25] Lin Bai, Kongjun Zhu, Likui Su, Jinhao Qiu, and Hongli Ji. Synthesis of (k, na)nbo3 particles by high temperature mixing method under hydrothermal conditions. *Materials Letters*, 64(1):77–79, 2010.
- [26] Priyadharshini Aravind, Hosimin Selvaraj, Sergio Ferro, and Maruthamuthu Sundaram. An integrated (electro- and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes: Understanding the degradation mechanism and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 318:203-215, 2016.
- [27] Dilarri, Guilherme et al. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of Saccharomyces Cerevisiae (Meyen). Water, Air, and Soil Pollution, v. 227, n. 8, 2016.
- [28] Qiaonan Yu, Feng Zhang, Guoqiang Li, and Weifeng Zhang. Preparation and photocatalytic activity of triangular pyramid NaNbO₃. *Applied Catalisys B: Environmental*. 199:166-169, 2016.
- [29] Xinbin Li, Guoqjang Li, Shaojun Wu, Xiurui Chen, and Weifeng Zhang. Preparation and photocatalytic properties of platelike NaNbO₃ based photocatalysts. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 75:491-494, 2014
- [30] Lin Wang, Haoshuang Gu, Jian He, Tingting Zhao, Xuewen Zhang, Chuan Xiao, Hui Liu, Xianghui Zhang, and Yuebin Li. Scale synthesized cubic NaNbO3 nanoparticles with recoverable adsorption and photodegradation for prompt removal of methylene blue. *Journal of Alloys and Compounds.* 695:599-606, 2017.

- [31] Shaozheng Ji, Hong Liu, Yuanhua Sang, Wei Liu, Guangwei Yu, and Yanhua Leng. Synthesis, structure, and piezoeletric properties of ferroeletric and antiferroeletric NaNbO3 nanostructures. *CrystEngComm*, 16: 7598-7604, 2014.
- [32] CANABARRO, B. R. Estudo da influência das variáveis de síntese na morfologia e espessura da camada de nanofios de niobato de sódio suportado em nióbio. Rio de Janeiro, 2017.