

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 13/03/2020.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Fabiano Rafael Praxedes

Niobatos de Sódio e Potássio obtidos pelo Método de Spray
Pirólise: Caracterização e atividade fotocatalítica para a
descoloração de soluções aquosas de corantes

São José do Rio Preto

2019

Fabiano Rafael Praxedes

Niobatos de Sódio e Potássio obtidos pelo Método de Spray
Pirólise: Caracterização e atividade fotocatalítica para a
descoloração de soluções aquosas de corantes

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2019

P919n Praxedes, Fabiano Rafael
Niobatos de sódio e potássio obtidos pelo método de spray pirólise: caracterização e atividade fotocatalítica para a descoloração de soluções aquosas de corantes. / Fabiano Rafael Praxedes. -- São José do Rio Preto, 2019
152 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Silvania Lanfredi

1. Niobatos alcalinos. 2. Spray pirólise. 3. Fotocatálise. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Fabiano Rafael Praxedes

Niobatos de Sódio e Potássio obtidos pelo Método de Spray
Pirólise: Caracterização e atividade fotocatalítica para a
descoloração de soluções aquosas de corantes

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Sylvania Lanfredi

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Sylvania Lanfredi
UNESP – Campus de Presidente Prudente
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires
UNESP – Campus de Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Claudia Longo
UNICAMP – Campinas

Presidente Prudente
13 de março de 2019

Aos meus pais, Ari Praxedes (In
memorian) e Aparecida N. S.
Praxedes, e aos meus irmãos
Adriano A. Praxedes e Juliano
Praxedes, pelo incentivo constante
e pelo amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, autor da vida que governa o universo na mais perfeita harmonia, sublime sabedoria, sublime amor-bondade, por seu constante amparo e orientação, expresso minha singela gratidão.

Durante este período de dois anos, foi um momento de grandes alegrias, desafios, aprimoramento pessoal e profissional.

À profa. Dra. Sylvania Lanfredi, expresso minha profunda gratidão pela orientação. Seu exemplo de profissionalismo, ética e dedicação é inspirador. Agradeço pela imensa paciência, pela confiança e amizade construídas e por sua delicadeza de pessoa, que me incentiva a estar sempre em aprimoramento.

Ao prof. Dr. Marcos A. L. Nobre, expresso minha gratidão por seu entusiasmo e sua valiosa contribuição neste trabalho.

Ao Elton Yamada por seu exemplo de espontaneidade, profissionalismo e carisma, pelas incontáveis assistências no laboratório, agradeço imensamente por seu auxílio constante.

Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino gostaria de expressar minha gratidão por permitir as medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis em seu laboratório, e igualmente ao Dr. Leonardo Negri Furini por ter auxiliado nas medidas e por sua espontaneidade e altruísmo.

À Glenda Gonçalves de Souza e ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura, expresso minha gratidão pelas medidas de MEV realizadas, as quais são apresentadas neste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão aos membros do conselho de pós-graduação, do qual também fui membro ativo no período 2017/2018 como representante discente, período este que contribuiu fortemente para o meu amadurecimento profissional e acadêmico.

À Danielle, a qual se aventurou comigo na representação discente, expresso com grande alegria minha gratidão, por sua amizade e pela confiança mútua e apoio.

Em todo trabalho nos deparamos com pessoas que nos auxiliam em nossa jornada, transpondo obstáculos e construindo pontes, a qual leva ao dom da amizade. Gostaria de expressar minha gratidão aos amigos Bruno, Leonardo, Gustavo e Tulio, os quais tive a felicidade de conviver, aprender e trabalhar junto no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Avançadas (LaCCeF). Em especial, gostaria de agradecer ao amigo Túlio, por seu exemplo de solidariedade e espontaneidade, sem a sua ajuda, talvez este trabalho estaria sendo redigido do zero, expresso aqui minha profunda gratidão.

Durante minha jornada acadêmica tive a alegria de contar com a amizade, cumplicidade, apoio e carinho inestimáveis de meus amigos: Patrícia, João, Airton, Edy, Yan, Alessandro, Felipe, Alessandra e Camila. Vocês são pessoas maravilhosas e radiantes, obrigado pelo constante incentivo e por preencher minha vida de alegria.

Sem o apoio incondicional e primordial, sem o incentivo fraternal de minha família, pedra angular, talvez eu não teria chegado até aqui.

Agradeço de todo o coração ao amor maternal de minha mãe Aparecida N. S. Praxedes, o qual me envolveu por todos esses anos, sempre amparando, na delicadeza e no mais puro amor. Muito obrigado mãe, te amo!

Expresso minha gratidão a meu pai Ari Praxedes (*In memoriam*), por seu amor paternal em vida, por ter me incentivar sempre, mesmo em meio às adversidades, por sua nobreza de espírito e resiliência. Muito obrigado Pai, eu te amo!

Aos meus irmãos Adriano A. Praxedes e Juliano Praxedes, gostaria de expressar minha gratidão pelo grande amor e carinho, pelo qual recebo constantemente. Vocês preenchem minha vida de alegria e segurança. Muito obrigado, amo muito vocês!

Às minhas sobrinhas Yasmin e Isabela, expresso com docilidade meu agradecimento, pela doçura de crianças que são e por recheiar momentos de minha vida com o mais puro carinho.

长风破浪会有时
直挂云帆济沧海

E quando a brisa traz bom tempo e acalma as ondas
Levanto vela às nuvens mares infinitos

行路难 – 李白
Difícil é o caminho – Li Bai

RESUMO

Compostos de estrutura tipo perovskita têm atraído a atenção em catálise heterogênea foto-assistida devido a sua versatilidade estrutural, permitindo o desenvolvimento de novos catalisadores que sejam eficientes, sustentáveis e de baixo custo. Este trabalho tem como objetivo investigar a síntese e a atividade fotocatalítica dos sistemas de niobatos de sódio e potássio, de estequiometria $K_xNa_{1-x}NbO_3$, onde $0,2 \leq x \leq 0,5$, obtidos por spray pirólise na descoloração de soluções de corantes. O método de spray pirólise baseia-se na pirólise de um aerossol produzida por pulverização ultrassônica. Para o preparo dos pós de niobatos de sódio e potássio variou-se os parâmetros como concentração da solução precursora, a velocidade do fluxo de ar e a temperatura. Os sistemas sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. A morfologia das partículas foi acompanhada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicando a formação de partículas esféricas e ocas. De acordo com os resultados obtidos, a partir das caracterizações dos pós sintetizados, foi determinado o melhor conjunto de parâmetros experimentais na obtenção das partículas esféricas para aplicação na fotocatalise. A atividade fotocatalítica das partículas esféricas e ocas foi investigada pelo processo de descoloração do corante Basic Blue 41 e do corante Rodamina 6G, na presença de luz ultravioleta em um período de 240 minutos. Os niobatos de sódio e potássio apresentaram uma atividade fotocatalítica em torno de 90% na degradação do corante Basic Blue 41 e 70% na descoloração do corante Rodamina 6G. O potencial fotocatalítico dos sistemas de niobatos de sódio e potássio, na descoloração de mistura de corantes, exibiu um pequeno aumento na descoloração do corante Rodamina 6G, sem mostrar alteração na descoloração do Basic Blue 41, obtendo-se uma média de 90% de descoloração para ambos os corantes. A eficiência fotocatalítica de catalisadores mistos apresentou uma boa relação de descoloração dos corantes na mistura, com uma eficiência em torno de 90% para ambos os corantes, Basic Blue 41 e Rodamina 6G.

Palavras-chave: niobatos de sódio e potássio, Spray pirólise, Fotocatálise.

ABSTRACT

Compounds of perovskite type structure have attracted attention in heterogeneous catalysis photoassisted due its versatile structure, allowing the design of new efficient catalysts, sustainable and low cost. This work aims investigate the synthesis and the photocatalytic activity of potassium-sodium niobate systems, with stoichiometry $K_xNa_{1-x}NbO_3$, where $0.2 \leq x \leq 0.5$, obtained by spray-pyrolysis method for dye solutions decolorization. The spray-pyrolysis method is based on the pyrolysis of aerosol produced by ultrasonic pulverization. For potassium-sodium niobate preparation several parameters were investigated as precursor solution concentration, rate of air flow and temperature. The systems investigated were characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared spectroscopy (FTIR) and UV-Vis spectroscopy. The particle's morphology was accompanied by scanning electron microscopy (SEM), indicating spherical hollow particles formation. According with the results obtained, from characterization of powder synthetized, was determined the best experimental parameters set to obtain spherical particle for the photocatalysis application. The photocatalytic activity of the spherical hollow particles was investigated by Basic Blue 41 and Rhodamine 6G dyes decolorization, in the presence of ultraviolet light in a period of 240 minutes. Potassium-sodium niobates presented a photocatalytic activity at around 90% in the Basic Blue 41 dye decolorization and 70% in the Rhodamine 6G dye decolorization. The photocatalytic potential of potassium-sodium niobate systems in mixture dyes decolorization showed a slightly increase to Rhodamine 6G decolorization, without variation in the Basic Blue 41 decolorization, reaching an average of 90% decolorization for both dyes. The photocatalytic efficiency of mixed photocatalyst, presented a good decolorization ratio of the dyes in the mixture, obtaining an efficiency at around 90% to both dyes, Basic Blue 41 and Rhodamine 6G.

Keywords: *Sodium and potassium niobates, Spray pyrolysis, Photocatalysis.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1.	Representação de uma estrutura perovskita ideal, de simetria cúbica e grupo espacial Pm-3m, característica do CaTiO ₃ . Na estrutura o sítio A é ocupado pelos átomos de cálcio, o sítio B é ocupado pelo átomo de titânio e é coordenado por 6 átomos de oxigênio, formando um octaedro.....	22
Figura 2.2.	Representação esquemática da geração de vacâncias na estrutura perovskita através da mudança do estado de oxidação.....	24
Figura 2.3.	Representações da estrutura NaNbO ₃ para os grupos espaciais (a) Pbm3 e (b) P21ma.....	25
Figura 2.4.	Diagrama de fases do sistema de solução sólida KNbO ₃ -NaNbO ₃	31
Figura 2.5.	Processo fotocatalítico de decomposição de um composto. No processo, com a geração do par elétron/buraco, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do semiconductor, como também a recombinação do par elétron/buraco.....	34
Figura 2.6.	Etapas do processo de Pirólise.....	36
Figura 4.1.	Fluxograma experimental para o preparo da solução precursora.....	40
Figura 4.2.	Esquema da montagem experimental.....	42
Figura 4.3.	Esquema do reator fotocatalítico.....	43
Figura 5.1.	Difratogramas de raios X das composições K _{0,2} Na _{0,8} NbO ₃ , K _{0,3} Na _{0,7} NbO ₃ e K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de 600°C a partir da solução precursora na concentração 25 mmol L ⁻¹ e fluxo de ar de 3 e 5 L min ⁻¹	51
Figura 5.2.	Difratogramas de raios X das composições K _{0,2} Na _{0,8} NbO ₃ , K _{0,3} Na _{0,7} NbO ₃ e K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de 700°C a partir da solução precursora na concentração 25 mmol L ⁻¹ e fluxo de ar de 3 e 5 L min ⁻¹	52
Figura 5.3.	Difratogramas de raios X das composições K _{0,2} Na _{0,8} NbO ₃ , K _{0,3} Na _{0,7} NbO ₃ e K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ obtidas a partir da solução precursora na concentração de 50 mmol L ⁻¹ , na temperatura de 700°C e fluxo de síntese de 5 L min ⁻¹	55
Figura 5.4.	(a) Ampliação da região entre 20° e 35° em 2θ. (b) Ampliação da região entre 35 e 45° em 2θ.....	56
Figura 5.5.	Espectros de absorção no infravermelho para as composições K _{0,2} Na _{0,8} NbO ₃ , K _{0,3} Na _{0,7} NbO ₃ e K _{0,5} Na _{0,5} NbO ₃ obtidas na temperatura de 600°C e nos fluxos de 3 e 5 L min ⁻¹ , a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L ⁻¹	59

Figura 5.6.	Espectros de absorção na região do infravermelho para as composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas na temperatura de 700°C e nos fluxos de síntese de 3 e 5 L min ⁻¹ , a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L ⁻¹	60
Figura 5.7.	Espectros de absorção no infravermelho das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas na temperatura de 700°C e fluxo de 5 L min ⁻¹ a partir da solução precursora na concentração de 50 mmol L ⁻¹	61
Figura 5.8.	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ obtido a 700°C na concentração de 25 mmol L ⁻¹ . (a) e (b) Partículas obtidas no fluxo de 3 L min ⁻¹ . (c) e (d) Partículas obtidas no fluxo de 5 L min ⁻¹	63
Figura 5.9.	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ obtido a 700°C na concentração de 25 mmol L ⁻¹ . (a) e (b) Partículas obtidas no fluxo de 3 L min ⁻¹ . (c) e (d) Partículas obtidas no fluxo de 5 L min ⁻¹	64
Figura 5.10.	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtido a 700°C na concentração de 25 mmol L ⁻¹ . (a) e (b) Partículas obtidas no fluxo de 3 L min ⁻¹ . (c) e (d) Partículas obtidas no fluxo de 5 L min ⁻¹	65
Figura 5.11.	Esquema do processo de formação de partículas ocas.....	66
Figura 5.12.	Histogramas do tamanho de partícula em função do fluxo de gás de arraste. Distribuição do tamanho de partícula das composições (a) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, (c) $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$, e (d) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em função do fluxo de 3 L min ⁻¹ . Distribuição do tamanho de partícula das composições (b) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, (d) $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$, e (e) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em função do fluxo de 5 L min ⁻¹	67
Figura 5.13.	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos a 700°C na concentração de 50 mmol L ⁻¹ e fluxo de 5 L min ⁻¹ . (a) e (b) Partículas de $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$. (c) e (d) Partículas de $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$. (e) e (f) Partículas de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	69
Figura 5.14.	Histogramas do tamanho de partícula para as composições (a) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, (b) $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$, e (c) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, obtidas a partir da solução precursora na concentração de 50 mmol L ⁻¹ , na temperatura de 700°C e Fluxo de ar de 5 L min ⁻¹	70
Figura 5.15.	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$. Modelos de superfície de (b) partícula rugosa, (c) partícula menos rugosa e (d) partícula oca, presentes no material $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$	72
Figura 5.16.	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$. Modelos de superfície de (b) partícula rugosa, (c) partícula menos rugosa e (d) partícula oca, presentes no material $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$	74

Figura 5.17.	(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da composição $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$. Modelos de superfície de (b) partícula rugosa, (c) partícula menos rugosa e (d) partícula oca, presentes no material $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	75
Figura 5.18.	Difratograma de raios X experimental da composição $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ com refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	76
Figura 5.19.	Representação estrutural das composições (a) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, (b) $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e (c) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, construídas a partir dos parâmetros refinados pelo método de Rietveld.....	80
Figura 5.20.	Representação dos octaedros NbO_6 das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	81
Figura 5.21.	Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível das amostras (a) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, (b) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ e (c) $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, dispersos em solução de ácido fosfórico ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) na concentração de $0,04 \text{ mg mL}^{-1}$	84
Figura 5.22.	Representação da estrutura química do corante Basic Blue 41.....	86
Figura 5.23.	Representação da estrutura química do corante Rodamina 6G.....	87
Figura 5.24.	Espectros de absorção da região do ultravioleta-visível obtidos a partir de soluções aquosas dos corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, ambos na concentração $26 \mu\text{mol L}^{-1}$	87
Figura 5.25.	Efeito da quantidade de $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	89
Figura 5.26.	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 no decorrer do tempo (C_t/C_0), na investigação do efeito da concentração do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na descoloração foto-assistida do corante.....	90
Figura 5.27.	Efeito da quantidade de $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	92
Figura 5.28.	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 no decorrer do tempo (C_t/C_0), na investigação do efeito da concentração do catalisador $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ na descoloração foto-assistida do corante.....	93
Figura 5.29.	Efeito da quantidade de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	94
Figura 5.30.	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 no decorrer do tempo (C_t/C_0), na investigação do efeito da concentração do catalisador $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na descoloração foto-assistida do corante.....	95
Figura 5.31.	Imagem das alíquotas obtidas durante o ensaio fotocatalítico do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 7,0.....	97
Figura 5.32.	Atividade fotocatalítica dos catalisadores $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 7,0.....	98
Figura 5.33.	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 em meio neutro no decorrer do tempo (C_t/C_0).....	99

Figura 5.34.	Imagem das alíquotas obtidas durante o ensaio fotocatalítico do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 10,0.....	102
Figura 5.35.	Efeito do pH básico no processo fotocatalítico oxidativo na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	103
Figura 5.36.	Variação da concentração relativa do corante Basic Blue 41 em meio básico no decorrer do tempo (C_t/C_0).....	103
Figura 5.37.	Efeito do pH ácido no processo fotocatalítico oxidativo na eficiência de descoloração do corante Basic Blue 41.....	108
Figura 5.38.	Imagem das alíquotas obtidas durante o ensaio fotocatalítico do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na descoloração do corante Rodamina 6G em pH 10,0.....	110
Figura 5.39.	Processo fotocatalítico oxidativo na eficiência de descoloração do corante Rodamina 6G em meio básico.....	110
Figura 5.40.	Variação da concentração relativa do corante Rodamina 6G em meio básico no decorrer do tempo (C_t/C_0).....	111
Figura 5.41.	Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível obtidos a partir da solução aquosa da mistura de corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, nas concentrações $26 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $10,4 \mu\text{mol L}^{-1}$	115
Figura 5.42.	Processo fotocatalítico oxidativo de descoloração da mistura de corantes em meio básico. (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.....	116
Figura 5.43.	Variação da concentração relativa do corante na mistura em meio básico no decorrer do tempo (C_t/C_0). (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.....	117
Figura 5.44.	Processo fotocatalítico oxidativo por meio de catalisadores mistos na eficiência de descoloração de mistura de corantes em meio básico. (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.....	122
Figura 5.45.	Variação da concentração relativa do corante na mistura em meio básico no decorrer do tempo (C_t/C_0). (a) Curva de descoloração relacionada ao corante Basic Blue 41. (b) Curva de descoloração relacionada ao corante Rodamina 6G.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.	Relação de reagentes de partida utilizados na preparação da solução precursora.....	39
Tabela 4.2.	Relação das composições sintetizadas em função da concentração da solução precursora, temperatura e fluxo de gás de arraste.....	41
Tabela 4.3.	Parâmetros instrumentais e de entrada no programa <i>FullProf</i>	47
Tabela 5.1.	Tamanho médio de cristalito das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, obtidas nas temperaturas de 600°C e 700°C, nos fluxos de ar de 3 L min ⁻¹ e 5 L min ⁻¹ , a partir da solução precursora na concentração de 25 mmol L ⁻¹	53
Tabela 5.2.	Tamanho médio de cristalito das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	57
Tabela 5.3.	Parâmetros de rede, volume da célula e valores de refinamento R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 , para as composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	76
Tabela 5.4.	Coordenadas atômicas, parâmetro isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para as composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	79
Tabela 5.5.	Distâncias e ângulos de ligação nos octaedros NbO_6 das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	82
Tabela 5.6.	Valores estimados de <i>band gap</i>	85
Tabela 5.7.	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	89
Tabela 5.8.	Efeito da massa de catalisador em função da porcentagem de descoloração.....	91
Tabela 5.9.	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	93
Tabela 5.10.	Efeito da quantidade de $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ em função da porcentagem de descoloração do corante Basic Blue 41.....	94
Tabela 5.11.	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	95
Tabela 5.12.	Efeito da quantidade de catalisador em função da porcentagem de descoloração.....	96
Tabela 5.13.	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	98
Tabela 5.14.	Eficiência fotocatalítica na descoloração do corante Basic Blue 41 em pH 7,0.....	99
Tabela 5.15.	Adsorção do corante Basic Blue 41 durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	102

Tabela 5.16.	Efeito do pH básico no processo oxidativo de descoloração do corante Basic Blue 41.....	104
Tabela 5.17.	Efeito de descoloração em função do pH ácido no processo oxidativo de descoloração do corante Basic Blue 41.....	108
Tabela 5.18.	Adsorção do corante Rodamina 6G durante o processo de estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção no escuro.....	111
Tabela 5.19.	Porcentagens de descoloração do corante Rodamina 6G na concentração de 10,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em meio básico pelos catalisadores $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$, $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$ e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$	112
Tabela 5.20.	Eficiência fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes, contendo Basic Blue 41 e Rodamina 6G.....	119
Tabela 5.21.	Eficiência fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes por catalisadores mistos.....	125
Tabela 5.22.	Eficiência fotocatalítica na descoloração da mistura de corantes pelas composições $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$; $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$ e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, como também pelos sistemas de catalisadores mistos $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3 \text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$; $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3 \text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ e $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3 \text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$	125

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de rede
A_0	Absorbância inicial
A_t	Absorbância no tempo
b	Parâmetro de rede
b^+	Buraco
BC	Banda de condução
BG	<i>Band gap</i> ou banda proibida
BV	Banda de valência
c	Parâmetro de rede
C_0	Concentração inicial
C_t	Concentração no tempo
d_{hkl}	Distância interplanar
D	Tamanho médio de cristalito
DRX	Difração de raios X
e^-	Elétron
eV	Elétron-voltz
f	Frequência ultrassônica
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
hkl	Índices de Miller
I.V	Infravermelho
JCPDS	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
kPa	Quilo Pascal
KN	Niobato de potássio
KNN	Niobato de sódio e potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	Ordem de difração
NN	Niobato de sódio
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxila
POA	Processos oxidativos avançados
PZT	Titanato de zircônia e chumbo

RMN	Ressonância magnética nuclear
t	Tensão superficial
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível
β	Largura a meia altura
δ	Densidade
ξ	Eficiência fotocatalítica
κ	Constante de proporcionalidade
λ	Comprimento de onda
θ	theta
2θ	2 theta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. ESTADO DA ARTE	22
2.1. Estrutura Perovskita.....	22
2.2. Niobato de sódio.....	25
2.3. Niobato de sódio aplicado à fotocatalise.....	27
2.4. Niobato de potássio.....	29
2.5. Niobato de potássio aplicado à fotocatalise.....	30
2.6. Solução sólida $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$	30
2.7. Fotocatálise Heterogênea.....	32
2.8. Método Spray Pirólise.....	35
3. OBJETIVOS	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Síntese dos pós de niobatos de sódio e potássio.....	40
4.1.1. Primeira Etapa: Formação de aerossol.....	41
4.1.2. Segunda Etapa: Arraste da solução pulverizada.....	42
4.1.3. Terceira Etapa: Transformações Físico-Químicas.....	42
4.2. Análise do potencial Fotocatalítico.....	42
4.3. Métodos de caracterização.....	45
4.3.1 Difração de raios X.....	46
4.3.2 Cálculo do tamanho médio de cristalito.....	46
4.3.3 Método de Rietveld.....	47
4.3.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	48
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
4.3.6. Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Caracterização estrutural e análise das ligações químicas das composições $\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$, $\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,7}\text{NbO}_3$ e $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ obtidas pelo método de spray pirólise.....	50

5.1.1.	Caracterização estrutural por difração de raios X das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, obtidas pelo método de spray pirólise com variação dos parâmetros de síntese.....	50
5.1.2.	Análise das ligações químicas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, obtidas pelo método de spray pirólise, com variação dos parâmetros de síntese.....	58
5.1.3.	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, obtidas pelo método de spray pirólise, com variação dos parâmetros de síntese.....	62
5.1.4.	Refinamento estrutural pelo método de Rietveld das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de 700°C, no fluxo de síntese de 5 L min ⁻¹ e na concentração de 50 mmol L ⁻¹	75
5.1.5.	Análise por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ obtidas pelo método de spray pirólise na temperatura de 700°C, no fluxo de síntese de 5 L min ⁻¹ e na concentração de 50 mmol L ⁻¹	84
5.2.	Avaliação da atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	85
5.2.1.	Atividade fotocatalítica com a variação da quantidade de catalisador na descoloração do corante Basic Blue 41.....	88
5.2.1.1.	Efeito da variação da quantidade do catalisador $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$ na atividade fotocatalítica.....	88
5.2.1.2.	Efeito da variação da quantidade do catalisador $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ na atividade fotocatalítica.....	92
5.2.1.3.	Efeito da variação da quantidade do catalisador $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na atividade fotocatalítica.....	94
5.2.2.	Efeito da variação do pH inicial da solução na atividade fotocatalítica.....	96

5.2.2.1. Atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em pH neutro.....	96
5.2.2.2. Atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em pH básico.....	101
5.2.2.3. Atividade fotocatalítica das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ em pH ácido.....	107
5.2.3. Investigação do potencial fotocatalítico dos sistemas $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na descoloração do corante Rodamina 6G em meio básico.....	109
5.2.4. Investigação do potencial fotocatalítico dos sistemas $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ na descoloração da mistura de corantes, Basic Blue 41 com Rodamina 6G em meio básico.....	114
5.2.5. Investigação do potencial fotocatalítico de sistemas mistos de fotocatalisadores na descoloração de mistura de corantes, Basic Blue 41 com Rodamina 6G em meio básico.....	121
6. CONCLUSÕES.....	127
7. PERSPECTIVAS.....	129
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	130
9. ANEXOS.....	141

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico e produção industrial crescente, problemas ambientais têm se agravado com o descarte de resíduos na natureza, contaminando solo e água. Nesse ínterim, surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias, que sejam renováveis, ambientalmente amigáveis e que auxiliem na remediação ambiental. Processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado em sua aplicação ambiental e geração de energia e abrangem uma gama de técnicas, como a fotocatalise heterogênea e homogênea, processos Fenton, ozonização, uso de ultrassom, micro-ondas e irradiação, processos eletroquímicos e processos de oxidação via seco.¹ Esses processos apresentam a vantagem de serem tecnologias limpas e eficientes na degradação total de compostos recalcitrantes sem a geração de contaminantes secundários, destacando-se de processos convencionais na remediação ambiental.

Processos que possam converter a energia solar em processos paralelos são desejáveis e se mostram importantes meios para utilização de energias renováveis. Na natureza, a maior fonte de energia encontrada é proveniente da luz solar. Entretanto, apenas 0,014% da energia solar é consumida pelo homem anualmente.² A fotocatalise heterogênea destaca-se por utilizar radiação eletromagnética tanto no visível quanto no ultravioleta em processo oxidativo, que ocorre através da excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução de um semicondutor.^{3,4}

A utilização de óxidos metálicos no processo fotocatalítico ganhou grande enfoque a partir de 1972, com a publicação de Fujishima e Honda⁵ na utilização de óxido de titânio, TiO_2 , na geração de H_2 e O_2 , através da quebra da molécula de água (*water splitting*). Desde então, pesquisas voltadas para o desenvolvimento de catalisadores eficientes, de baixo custo e inofensivos ao meio-ambiente, tiveram especial destaque, buscando o desenvolvimento de catalisadores que possam absorver luz solar no espectro visível.

Compostos a base de nióbio são de grande importância sob aspectos nacional e tecnológico, pois mais de 90% das reservas mundiais de nióbio são pertencentes ao Brasil, sendo este o maior produtor e exportador do metal. O

desenvolvimento de materiais tecnológicos, a base de nióbio, enriquece o desenvolvimento de novas tecnologias nacionais.⁶

Nióbio é um elemento químico pertencente à família 5A, encontra-se na tabela periódica sob o número atômico 41 e apresenta a configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^45s^1$. Nióbio em sua forma metálica é amplamente empregado em setores tecnológicos industriais, na forma de superligas metálicas e de microcapacitores em eletroeletrônicos. Por possuir um elétron extra na camada d, a estrutura eletrônica do nióbio contribui para uma forte ligação com a fase ativa quando aplicado como catalisador.⁶ Estudos a partir de 1990, observaram um aumento de atividade catalítica quando pequenas quantidades de nióbio eram combinadas a outros catalisadores,⁷ além de apresentar seletividade e estabilidade química, ganhando grande enfoque para o desenvolvimento de novos materiais a base de nióbio, especialmente na forma de óxidos.⁸ Devido a suas propriedades químicas, como a ligação Nb-O, óxidos de nióbio quando combinados a outros tipos de óxidos, exibem propriedades únicas, especialmente na catálise de reações químicas.⁸ Óxidos de estrutura perovskita a base de nióbio, como o NaNbO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 , etc., são uma classe importante de materiais em substituição a compostos contendo chumbo, como por exemplo PbTiO_3 , devido às suas propriedades ferroelétricas.⁹⁻¹³ Os niobatos alcalinos são aplicados em diferentes campos e mais recentemente na fotocatalise, devido a aspectos estruturais e por não serem tóxicos ao meio-ambiente.

Associado às propriedades eletrônicas e estruturais dos niobatos, a substituição parcial de metais alcalinos nos sítios A da estrutura perovskita, é uma ferramenta fundamental para obtenção de materiais ativos, seletivos e estáveis. Além disso, aspectos como morfologia, tamanho de cristalito e tamanho de partícula, dependem do método de síntese e influenciam diretamente na atividade fotocatalítica do óxido. Tal aspecto é relevante para o *design* de propriedades e novas tecnologias, especialmente envolvendo cerâmicas nanométricas e/ou nanoestruturadas.^{14,15} Dentre os métodos de síntese química, o método de spray pirólise se destaca na preparação de pós finos, por permitir maior controle da microestrutura dos pós, diretamente a partir dos parâmetros experimentais da pirólise, além da obtenção de pós cristalinos, sem a necessidade de tratamento térmico extra para eliminação de resíduos. Assim, procura-se com o estudo destes

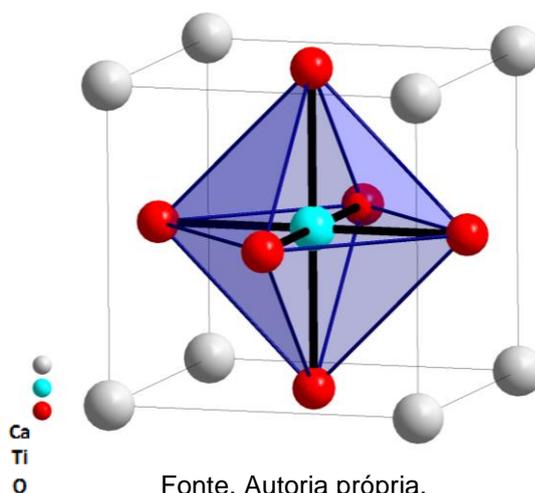
compostos obtidos pela **primeira vez** pelo método de spray pirólise, desenvolver e otimizar propriedades, direcionadas a aplicações tecnológicas, como a fotocatalise heterogênea.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Estrutura Perovskita

Óxidos de estrutura perovskita têm se destacado por oferecer ampla variedade de substituintes estruturais, comumente representados pela fórmula ABX_3 . Na estrutura, o sítio A é coordenado por 12 átomos, formando um cubo-octaedro, apresentando estados de oxidação que variam de +1 a +3, e geralmente é ocupado por metais alcalinos e alcalinos terrosos, podendo também acomodar íons lantanídeos. O sítio B acomoda metais de transição e é coordenado por 6 átomos, formando octaedros na estrutura, e seu estado de oxidação pode variar de +3 a +5.¹⁶ O sítio X é comumente representado por oxigênios, mas pode ser ocupado por outros elementos, tais como nitrogênio, halogênios, etc. São exemplos de estrutura perovskita os compostos $NaWO_3$, $(Ca,Ba)TiO_3$ e $LnBO_3$, os quais apresentam diferentes valências e composição.¹⁷ A Figura 2.1 apresenta uma estrutura perovskita com a representação dos sítios e suas respectivas coordenações na estrutura.

Figura 2.1. Representação de uma estrutura perovskita ideal, de simetria cúbica e grupo espacial $Pm\bar{3}m$, característica do $CaTiO_3$. Na estrutura o sítio A é ocupado pelos átomos de cálcio, o sítio B é ocupado pelo átomo de titânio e é coordenado por 6 átomos de oxigênio, formando um octaedro.



Fonte. Autoria própria.

A estrutura Perovskita ideal apresenta simetria cúbica¹⁷ com grupo espacial $Pm3m$, entretanto, esta idealidade é perdida com a substituição dos sítios na estrutura por diferentes elementos, os quais através de defeitos estruturais gerados, ocasiona distorções e perda da idealidade, possibilitando melhorar as propriedades já existentes e/ou alcançar novas propriedades.¹⁸⁻²³

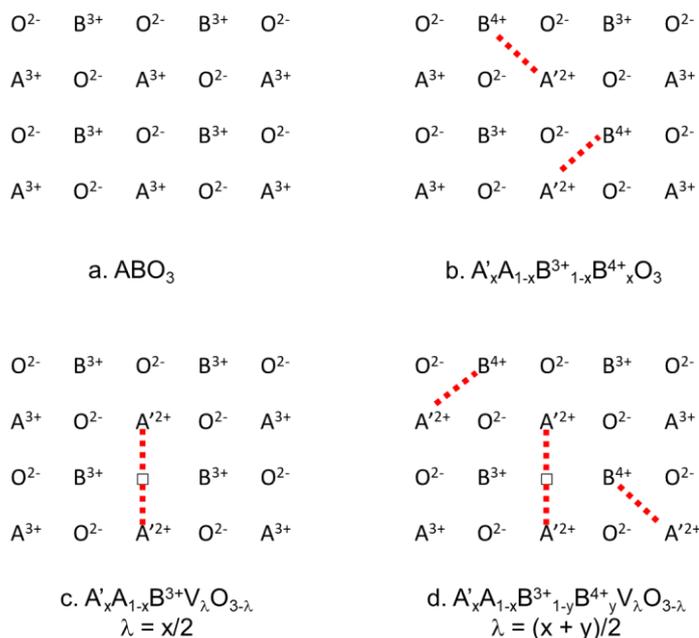
Introduzido por Goldschmidt,²⁴ o fator de tolerância relaciona a estrutura geométrica com os raios iônicos dos sítios A e B e fornece informação sobre a estabilidade estrutural. A equação 1 representa o fator de tolerância (t), onde r_A , r_B e r_O são referentes aos raios iônicos dos sítios A e B e do oxigênio, respectivamente.

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

Para um sistema cúbico ideal o fator de tolerância alcança o valor de 1. Entretanto, distorções podem levar a valores maiores ou menores que 1 e a estrutura pode assumir baixas simetrias de forma a estabilizar o sistema, podendo assumir também simetrias romboédrica, tetragonal, monoclinica ou triclinica.²⁵⁻²⁷ A estabilidade estrutural, a qual pode ser observada por meio da estabilidade octaédrica formada pelo sítio B com os íons oxigênios, só é possível se este apresentar um raio iônico maior que 0,51 Å.

Os defeitos estruturais, como vacâncias e aumento do estado de oxidação, são comumente influenciados pelo sítio A. Em uma dopagem por cátions de baixa valência, o sítio B é influenciado pelo sítio A, de forma a aumentar o estado de oxidação do sítio B ou levar a uma diminuição do número de átomos de oxigênio,^{22,23} podendo ambos os fenômenos ocorrer, de forma a obedecer ao princípio da eletroneutralidade. No entanto, devido a estabilização do octaedro, somente vacâncias relacionadas ao sítio A são encontradas.²⁸ A Figura 2.2 exemplifica a influência entre os sítios na estrutura e a relação com a vacância gerada através da mudança do estado de oxidação do sítio B e a formação de vacâncias de oxigênio como defeito estrutural.²⁷

Figura 2.2. Representação esquemática da geração de vacâncias na estrutura perovskita através da mudança do estado de oxidação.



Fonte. Adaptada da referência 27.

Por ser uma estrutura versátil, as propriedades estruturais influenciam e contribuem na atuação de compostos de estrutura perovskita como catalisador. A aplicação de materiais de estrutura perovskita, em catálise heterogênea, foi reportado entre 1952 e 1953 por Parravano, sobre o desempenho catalítico dos materiais de $NaNbO_3$, $KNbO_3$ e $LaFeO_3$ na oxidação de CO .^{29,30} Desde então, esforços têm sido empregados no desenvolvimento de catalisadores estáveis, eficientes e de alto desempenho.

Aspectos estruturais e químicos representam papéis importantes na atividade catalítica de óxidos metálicos. Distorções nas estruturas de bandas dipolo e eletrônica influenciam no comportamento dos transportadores de cargas elétron/buraco, de modo que a migração desses transportadores é facilitada através dos oxigênios compartilhados entre os octaedros BO_6 , sendo este comportamento atribuído a alta atividade catalítica de niobatos. Outro fator, relacionado ao desempenho catalítico, compreende a acidez e basicidade dos cátions ($M^{+\delta}$) e ânions (O^{2-}), respectivamente, expostos na superfície do catalisador, os quais estão associados à capacidade do catalisador em doar e/ou abstrair elétrons dos adsorbatos.³¹ As cargas, positiva e negativa efetivas, são responsáveis pelas forças ácida e básica do catalisador e, as variações na composição da superfície, bem

como nas distâncias de ligação entre os átomos de superfície, podem afetar os sítios ácidos e básicos. Além disso, imperfeições na superfície e presença de impurezas podem provocar sítios de diferentes energias e influenciar na proporção dos cátions.^{32,33}

Desse modo, a banda eletrônica de cátions metálicos d^0 , associada ao arranjo cristalográfico de óxidos complexos, se mostra uma relação importante em reações fotocatalíticas. As bandas de condução e de valência no semicondutor são formadas a partir dos orbitais d^0 do metal com os orbitais 2p do oxigênio.^{34,35} Os orbitais preenchidos do oxigênio compõem a banda de valência e a banda de condução é composta pelos orbitais vacantes d^0 do metal. O intervalo entre a banda de valência e a de condução é denominada como banda proibida ou *band gap*. Por possuírem um *band gap* próximo a 3,0 eV,³⁶ niobatos se destacam como fotocatalisadores promissores em processos como na quebra da molécula de água (*water splitting*) e na decomposição oxidativa de contaminantes orgânicos sob irradiação UV.

2.2. Niobato de sódio

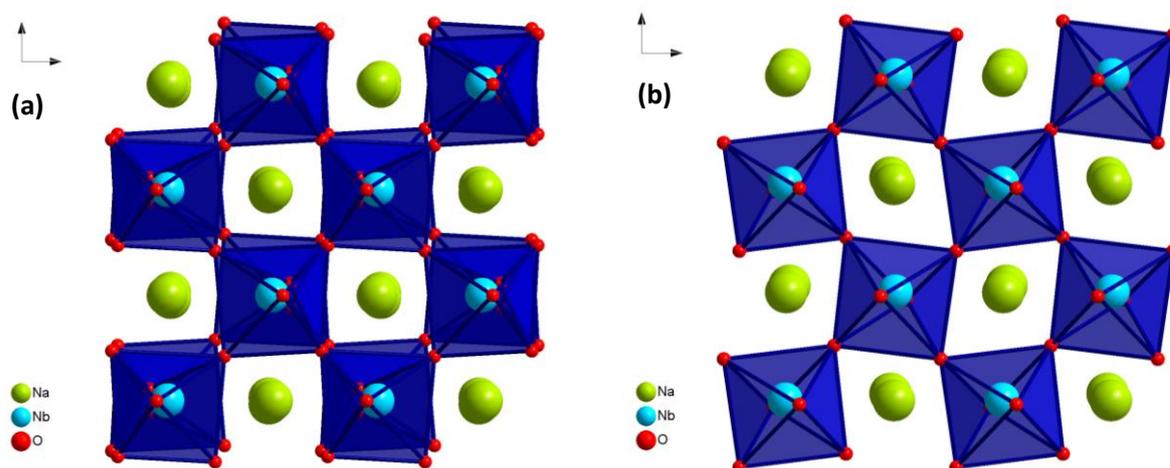
Niobato de sódio, de estequiometria NaNbO_3 , é amplamente reportado na literatura por apresentar propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, além de possuir uma temperatura de Curie de 365°C aproximadamente, a qual é similar ao titanato de zircônia e chumbo (PZT), $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$.³⁷ Devido a esta propriedade, o NaNbO_3 é estudado como principal substituinte do PZT, em razão da toxicidade deste por apresentar chumbo em sua composição.

O NaNbO_3 é um material polimórfico^{37,38} que, dependente da temperatura, pode se cristalizar em arranjos geométricos distintos entre si e apresenta um diagrama de transições de fase complexo, podendo variar conforme reportadas por diferentes autores.^{39,40} De modo geral, o NaNbO_3 possuiu transições de fase no intervalo de temperatura -200°C a 640°C, sendo que na temperatura de -200°C sua simetria é a monoclinica. Já a 354°C o niobato de sódio assume simetria ortorrômbica e em temperaturas maiores a 354°C, simetria ortorrômbica não-polar ou pseudo-tetragonal até atingir 562°C. Acima de 562°C se torna não-polar e de simetria tetragonal ou pseudo-tetragonal até atingir 640°C, na qual apresenta

simetria cúbica.⁴⁰ Diferentes estudos cristalográficos mostraram que as propriedades polimórficas do NaNbO_3 dependem da temperatura e do tamanho de partícula.

À temperatura ambiente o NaNbO_3 apresenta simetria ortorrômbica e é estabelecido como anti-ferroelétrico,³⁹ o qual pode ser induzido a se tornar ferroelétrico através de um campo elétrico externo aplicado. Apesar da fase NaNbO_3 , ser comumente identificada com simetria ortorrômbica de grupo espacial $P2_1ma$ (C_{2v}^2 , n°26:ca),⁴¹ é possível encontrar trabalhos que atribuem à fase, o grupo espacial $Pbcm$ (D_{2h}^{11} , n°57). O grupo espacial $P2_1ma$ apresenta os parâmetros de rede $a = 5,569 \text{ \AA}$, $b = 7,790 \text{ \AA}$ e $c = 5,518 \text{ \AA}$, o qual está relacionado à indução da fase NaNbO_3 e ausência de um centro de inversão⁴², já o grupo espacial $Pbcm$,⁴³ apresenta os parâmetros de rede $a = 5,506 \text{ \AA}$, $b = 5,556 \text{ \AA}$ e $c = 15,220 \text{ \AA}$, bem como centro de inversão⁴². Uma das características do grupo espacial $Pbcm$ é que este apresenta uma simetria ortorrômbica com três inclinações distintas nos octaedros NbO_6 , além de possuir dois sítios cristalográficos distintos para o átomo de sódio.⁴⁴ Na Figura 2.3 é mostrada a diferença nas inclinações dos octaedros para as simetrias ortorrômbicas de grupo espacial $Pbcm$ e $P2_1ma$.

Figura 2.3. Representações da estrutura NaNbO_3 para os grupos espaciais (a) $Pbma$ e (b) $P2_1ma$.



Fonte. Adaptado da referência 43.

Devido à complexidade de fases e do polimorfismo do NaNbO_3 , as simetrias ortorrômbicas de grupo espacial $Pbcm$ e $P2_1ma$ podem coexistir no material. Uma análise cristalográfica das simetrias ortorrômbicas de grupo espacial $Pbcm$ e $P2_1ma$ indicaram pequenas diferenças nas inclinações dos octaédricos entre esses grupos

espaciais. Dados de ressonância magnética nuclear (RMN) mostraram que a simetria ortorrômbica de grupo espacial $P2_1ma$ se torna polar por apresentar deslocamento centrossimétrico do cátion Nb^{5+} no octaedro NbO_6 .⁴³ A formação preferencial de uma das simetrias ortorrômbicas pode ser influenciada pelas condições de síntese, uma vez que estas simetrias são termodinamicamente estáveis e similares entre si. Refinamentos das duas fases no material, pelo método de Rietveld, indicaram a fração de 60(2)% e 40(2)% para o grupo espacial $Pbcm$ e $P2_1ma$, respectivamente.⁴³ Outro aspecto observado no refinamento, é que na simetria ortorrômbica de grupo espacial $P2_1ma$ existem amplitudes de picos que são compatíveis com uma redução de simetria para monoclínica, aspecto observado em composição com baixa concentração de potássio na solução sólida $NaNbO_3-KNbO_3$.

2.3. Niobato de sódio aplicado à fotocatalise

No campo da fotocatalise, o $NaNbO_3$ tem se tornado atrativo para aplicação em processos oxidativos, especialmente na degradação de contaminantes orgânicos, redução de CO_2 e produção de H_2 .^{45,47-50} O $NaNbO_3$ é considerado um semicondutor tipo-n e atua na separação de cargas, elétrons e buracos, efetivamente através dos octaedros NbO_6 , sendo esta a principal propriedade relacionada à atividade catalítica desse óxido.⁵¹ Aspectos adicionais como área superficial e absorção da luz, aliados a estrutura eletrônica do semicondutor, exercem papel importante na determinação do desempenho fotocatalítico.⁵²

O $NaNbO_3$, quando irradiado por luz ultravioleta, apresenta caráter hidrofílico, uma característica importante na adsorção de moléculas na superfície do catalisador, bem como certa atividade catalítica, propriedades estas essenciais a um catalisador e que atraiu grande atenção ao material por apresentar potencial como fotocatalisador.⁵³

O $NaNbO_3$ exibe um *band gap* em torno de 3,49 eV, um pouco acima do niobato de potássio ($KNbO_3$), que exibe em torno de 3,27 eV, ambos são portanto absorvedores no ultravioleta.⁵⁴ Entretanto, esforços em diminuir o *gap* entre as bandas de valência e condução são empregados, a fim de tornar o material absorvedor no visível. Além disso, semicondutores aplicados à fotocatalise, além da propriedade estrutural, outros aspectos influenciam na atividade catalítica do

material, tais como mudanças na morfologia e tamanho das partículas, uma vez que, com o decréscimo do tamanho da partícula, a área superficial aumenta, resultando no aumento de sítios ativos na superfície.^{37,52,55} Uma das estratégias é a obtenção de nanoestruturas, visto que para nanofios⁵⁶ de NaNbO_3 a atividade catalítica se mostrou superior ao material formado em *bulk* ou até mesmo nanopartículas. Esta diferença é atribuída à larga área superficial e alta pureza química. Ademais, é reportado que o tamanho de partícula mais adequado para resultar em alta atividade fotocatalítica do NaNbO_3 seja de 30 nm.⁵⁵

No entanto, a análise da atividade fotocatalítica do NaNbO_3 , em grão e nanofios,⁵⁷ evidenciou que esta atividade não apresentou diferença considerando as morfologias distintas. Entretanto, na presença de um co-catalisador, nanofios de NaNbO_3 apresentaram excelente atividade fotocatalítica na produção de H_2 e O_2 , a partir da quebra da molécula de água.

Além disso, foi verificado que as condições de síntese influenciam na atividade catalítica do óxido,³⁶ por exemplo, a síntese hidrotérmica do NaNbO_3 leva a um *band gap* (3.08 eV) menor do que o KNbO_3 (3.14 eV), devido à diferença de morfologia entre os dois niobatos, onde o NaNbO_3 exibe poliedros regulares, apresentando uma atividade fotocatalítica superior ao do KNbO_3 , o qual apresenta simetria cúbica.

A propriedade fotocatalítica de monocristais NaNbO_3 demonstra ser dependente do comportamento anisotrópico, conforme o crescimento orientado do cristal.⁵⁸ Análise da atividade fotocatalítica, utilizando diferentes planos cristalográficos de monocristal NaNbO_3 , crescidos em substrato de LaAlO_3 por deposição pulsada a laser, demonstrou que a atividade fotocatalítica seguiu a ordem $(100) < (110) < (111)$ e é consistente com a formação de radicais $\cdot\text{OH}$, conforme analisada, além de se apresentar próximo à propriedade ferroelétrica do NaNbO_3 .

O niobato de sódio, quando combinado em heteroestruturas, ou seja, uma junção com outro tipo de óxido ou sensibilizado por um corante, através da diferença de *band gap* entre o niobato de sódio e esses diferentes materiais, pode haver uma transferência eletrônica entre eles, resultando na formação de espécies ativas. Os elétrons podem migrar para a banda de condução do material, onde é facilmente sequestrado por oxigênio molecular presente no sistema, resultando na formação de oxigênio molecular ativo.⁵⁹

Apesar do NaNbO_3 ser um material promissor para a fotocatalise, poucos estudos têm se dedicado a investigar suas propriedades, como na aplicação para a geração de hidrogênio, redução fotocatalítica do CO_2 e decomposição de contaminantes.

2.4. Niobato de potássio

O niobato de potássio, de estequiometria KNbO_3 , assim como o niobato de sódio, possui estrutura perovskita de simetria ortorrômbica à temperatura ambiente. É um composto ferroelétrico, termodinamicamente estável à temperatura ambiente e destaca-se como material piezoelétrico, por apresentar acoplamento superior e alta temperatura de Curie, 435°C .⁶⁰⁻⁶⁵ O KNbO_3 de simetria ortorrômbica encontra extensa aplicação em eletromecânica, óptica não-linear e em outros campos tecnológicos, bem como na fotocatalise.⁶⁶

Sob aspectos estruturais, o KNbO_3 apresenta algumas transições de fase, alterando sua simetria de ortorrômbica à cúbica em função da temperatura. Este material exibe duas transições principais, a primeira ocorre à 418°C , mudando a simetria de cúbica para tetragonal, e a segunda ocorre a 225°C , com a mudança estrutural de simetria tetragonal para ortorrômbico.⁶⁷ Além disso, o material apresenta uma terceira transição, a qual ocorre à -10°C , com a mudança da simetria ortorrômbica para romboédrica.⁴¹ A simetria cúbica é paraelétrica, enquanto as fases com simetria tetragonal e ortorrômbica são ferroelétricas. A ferroeletricidade da fase ortorrômbica é acompanhada através do grupo espacial $Amm2$, que através dos deslocamentos do cátion Nb^{5+} , a partir do centro do octaedro NbO_6 , indica o comportamento ferroelétrico crescente no material.⁶⁸

Apesar das transições de fase do KNbO_3 serem amplamente reportadas, as transições em nanoescala ainda não são investigadas em profundidade, visto que para materiais cerâmicos ferroelétricos as transições são dependentes do tamanho de partícula, sendo que abaixo do tamanho crítico, as propriedades ferroelétricas no material se tornam instáveis. Entretanto, é reportado que para nanopartículas de niobato de potássio em torno de 50 nm , a simetria ortorrômbica é mantida à temperatura ambiente, revelando que a transição de fase não se mostrou dependente do tamanho de partícula.⁶⁹

2.5. Niobato de potássio aplicado à fotocatalise

A aplicação do KNbO_3 na fotocatalise têm demonstrado elevada eficiência na degradação oxidativa de corante, em relação aos niobatos alcalinos de sódio e lítio, e até mesmo aos óxidos alcalinos formados pelo tântalo.⁵⁴ Sua propriedade ferroelétrica, com uma estrutura não-centro simétrica, de polarização espontânea, age como um campo elétrico interno na separação dos transportadores de cargas, o qual aliado ao tamanho de partícula em nanoescala, se mostra uma vantagem adicional no desempenho da atividade catalítica do material.^{54,70,71}

Estudos teóricos envolvendo o KNbO_3 e o NaNbO_3 na fotocatalise, indicam que o KNbO_3 se apresenta mais eficiente em relação ao NaNbO_3 , devido a presença de buracos e elétrons em maior quantidade no KNbO_3 , além da mobilidade dos transportadores de cargas ser maior neste material.⁵²

Estudos experimentais indicam que a alta atividade fotocatalítica do KNbO_3 é devido a presença em grande quantidade de centros fotocatalíticos ativos na superfície, além da alta afinidade do corante à superfície do KNbO_3 .⁵⁴ A alta afinidade pela água torna o KNbO_3 um material higroscópico, devido a alta energia de superfície, refletindo assim na alta sensibilidade às condições ambientais, como humidade, requerendo cuidados em seu armazenamento.⁵⁴

Entretanto, poucos estudos são reportados na literatura para fotodegradação de corantes por niobatos sob diferentes condições, como radiação luminosa, tamanho de partícula, estequiometria e morfologia do catalisador, ou concentração do corante.

2.6. Solução sólida $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$

A inserção de potássio na estrutura do niobato de sódio forma uma solução sólida ferroelétrica composta de KNbO_3 e NaNbO_3 , comumente denominada de niobato de sódio e potássio abreviada a KNN.

O niobato de sódio e potássio, assim como seus precursores, exhibe transições de fase, sendo três transições principais.⁷² A primeira transição ocorre a aproximadamente 123°C , com mudança de simetria romboédrico para tetragonal.

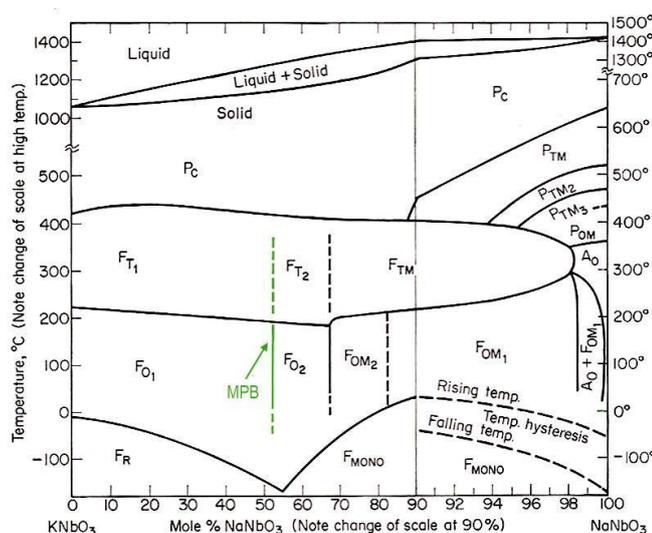
A segunda transição ocorre com a mudança de simetria ortorrômbica para tetragonal a 200°C e a terceira transição para simetria cúbica a 410°C.

Pela teoria de transição de fase polimórfica (PPT), as temperaturas de transição de fase romboédrica-ortorrômbica e transição de fase ortorrômbica-tetragonal ocorrem próximas à temperatura ambiente, como resultado do efeito da dopagem, melhorando as propriedades do material devido a maior possibilidade de estados polarizados.

Por possuir propriedades intrínsecas, estudos envolvendo o niobato de sódio e potássio buscam investigar aspectos como composição, transições de fases, estruturas cristalográficas e sítios estruturais no material. Além disso, por possuir alto coeficiente piezoelétrico de 416 pC/N, este material apresenta propriedades elétricas, transparência óptica, habilidade em armazenamento de energia.⁷³⁻⁷⁹

Propriedades interessantes podem ser alcançadas quando a composição atinge a proporção de 50% para os cátions alcalinos Na^+ e K^+ na estrutura, exibindo contorno de fase morfotrópico.⁸⁰ Nesta região, a direção de polarização pode ser facilmente rotacionada por um campo elétrico externo ou *stress*, que leva à alta propriedade piezoelétrica.⁸¹ Na Figura 2.4 está ilustrado o diagrama de fases para a formação da solução sólida de $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$.

Figura 2.4. Diagrama de fases do sistema de solução sólida $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$. As siglas F e P mostram que as fases são ferroelétrica e paraelétrica, respectivamente, enquanto que as siglas O, T, M e C subscriptas indicam as simetrias ortorrômbica, tetragonal, monoclínica e cúbica, respectivamente.



Fonte. Da referência 82.

As linhas, sólido e líquido, para o niobato de sódio e potássio, são a 1140°C e 1280°C, respectivamente. A estabilidade da fase é limitada a 1140°C. A baixa temperatura eutética, a 1140°C, e a alta volatilidade dos elementos alcalinos, causa a evaporação desses elementos a uma alta temperatura de sinterização, ocasionando na perda estequiométrica. Portanto, a obtenção do KNN apresenta algumas dificuldades, devido à volatilidade dos metais alcalinos e a obtenção de amostras densas.⁸³

Apesar do niobato de sódio e potássio apresentar propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, sua aplicação como semicondutor na fotocatalise continua raro, sendo apenas conhecida as propriedades fotocatalíticas dos precursores niobato de sódio e niobato de potássio.

2.7. Fotocatálise heterogênea

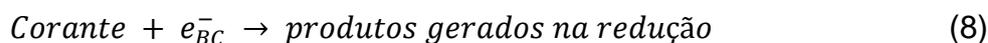
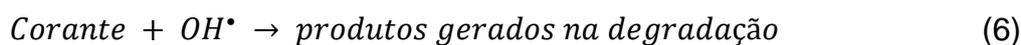
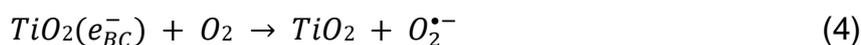
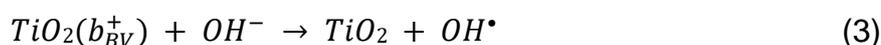
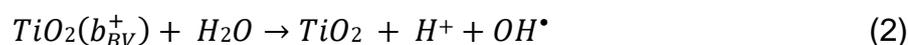
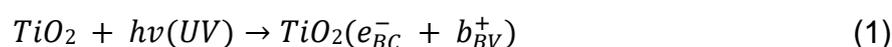
A contaminação ambiental, principalmente de efluentes líquidos, acelerada pelo desenvolvimento industrial, tem sido um dos maiores problemas da humanidade. Dentre os contaminantes destaca-se a presença de metais, metaloides e poluentes inorgânicos, que causam perturbações no equilíbrio ecológico e representam um dos importantes problemas ambientais.⁸⁴ Em função da alta eficiência e baixo custo, a degradação fotocatalítica, envolvendo semicondutores, tem sido reconhecida como uma técnica ambientalmente amigável para a remoção de contaminantes recalcitrantes em ambientes aquosos.⁸⁵⁻⁸⁷

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando por serem tecnologias limpas e eficientes. Entre os Processos Oxidativos Avançados, a fotocatalise heterogênea tem se mostrado promissora na oxidação/degradação de contaminantes orgânicos, visando o controle ambiental.^{84,85,88} A técnica consiste basicamente de um semicondutor irradiado por uma fonte de luz ultravioleta.

O processo fotocatalítico ocorre, quando fótons de energia suficiente irradiam o semicondutor e excitam os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução vacante (BC). O elétron ao ser excitado para a banda de condução deixa buraco na banda de valência. O par elétron (e^-) e buraco (b^+) são os responsáveis

pelas reações de oxidação e redução. A energia requerida para que o fóton realize esse processo deve ser igual ou maior ao *band gap* do semiconductor.^{84,85,87,89,90,91}

No processo de decomposição do contaminante, as cargas formadas a partir da excitação do semiconductor, denominadas como transportadores de cargas, migram pelas bandas semiconductoras e podem reagir com várias espécies químicas na superfície do semiconductor. O processo fotocatalítico pode ser visualizado por meio do mecanismo proposto para a fotocatalise envolvendo o óxido de titânio (TiO₂), o qual pode ser expresso:



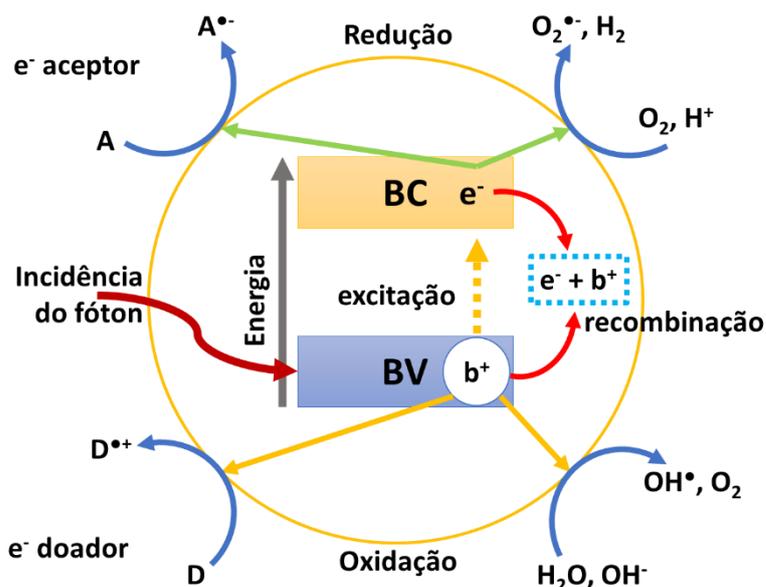
No mecanismo de reação, o óxido de titânio quando irradiado (equação 1), tem seus elétrons da banda de valência excitados para a banda de condução, gerando as cargas positiva e negativa. A carga positiva pode reagir com moléculas de água para a formação de radicais hidroxilas (OH[•]) (equação 2). A mesma reação ocorre na presença de hidroxilas (equação 3), a qual pode ser proveniente da adição de base na solução. A carga negativa reage com o oxigênio molecular dissolvido no meio (equação 4), resultando na formação de radicais superóxidos O₂^{•-}, o qual reage com os íons H⁺ para a formação de radicais peróxido HO₂[•] (equação 5). Essas espécies geradas no processo fotocatalítico, reagem com as espécies de interesse, a fim de degradá-las (equação 6). Entretanto, as cargas positiva e negativa na superfície do fotocatalisador, podem degradar as moléculas de interesse diretamente (equações 7 e 8).

Porém, um segundo processo pode ocorrer, ocasionando na recombinação dos transportadores de cargas e perda da energia adquirida pelo processo radiativo (fotoluminescência).^{85,87} As reações fotocatalíticas e o processo de recombinação

dos transportadores de cargas competem entre si e o processo de recombinação é indesejado na fotocatalise.⁸⁴ A mobilidade dos transportadores de cargas é dirigida por uma força motriz causada pelo gradiente de concentração, uma vez que estes transportadores são consumidos em reações redox na superfície do semiconductor.^{85,92}

A Figura 2.5 mostra, de forma análoga, o mecanismo fotocatalítico visto para o óxido de titânio na forma de esquema. Um acceptor A pode ser reduzido por elétrons da banda de condução (e^-_{BC}), se tiver um potencial redox mais positivo do que o e^-_{BC} , e o doador D pode ser oxidado pelos buracos da banda de valência (b^+_{BV}), se tiver um potencial redox mais negativo do que o b^+_{BV} .⁸⁴

Figura 2.5. Processo fotocatalítico de decomposição de um composto. No processo, com a geração do par elétron/buraco, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do semiconductor, como também a recombinação do par elétron/buraco.



Fonte. Autoria própria.

O radical hidroxila (OH^{\bullet}) é a principal espécie gerada na fotocatalise heterogênea, além de ser o segundo mais poderoso agente oxidante depois do gás flúor. O radical hidroxila tem a habilidade de atacar muitas espécies químicas, de natureza tanto orgânica quanto inorgânica e sua reação com compostos orgânicos, geralmente forma produtos de baixa toxicidade e de maior hidrofiliabilidade.⁸⁴

Apesar dos avanços na fotocatalise, alguns fatores afetam a atividade fotocatalítica, como: a área superficial, porosidade, adsorção de poluentes na

superfície do fotocatalisador,^{87,88} a eficiência quântica - taxa entre o número de moléculas produzidas na reação fotocatalítica e o número de fótons incidentes, a qual não ultrapassa 10%.⁸⁵ A eficiência quântica é influenciada pela recombinação dos transportadores de cargas, que é facilitada devido à presença de defeitos na estrutura do semicondutor, imperfeições no cristal e impurezas.

2.8. Método Spray Pirólise

O método de spray pirólise é baseado na pirólise de um aerossol produzido por pulverização ultrassônica.⁹³⁻⁹⁷ Este procedimento permite a elaboração de pós nanoestruturados, homogêneos em composição e em tamanho de partículas, graças a pirólise de um aerossol produzido por pulverização ultrassônica de uma solução precursora, garantindo uma excelente reprodutibilidade.⁹⁸⁻¹⁰¹ Este método pode ser considerado como intermediário entre as técnicas de síntese a partir de uma fase líquida e aquelas em fase vapor, como deposição química em fase vapor (CVD).

A formação do aerossol ocorre quando um feixe de ultrassom é dirigido a uma interface gás-líquida. Forma-se uma fonte de água quente, cuja altura é em função da intensidade acústica. Em seguida é produzido um aerossol resultante das vibrações geradas na superfície do líquido. O comprimento de onda da vibração é principalmente uma função da frequência, f , de ultrassom e das características do líquido irradiada.¹⁰² O diâmetro médio das gotas (cm) é dado pela relação de Kelvin, expressa na equação 2.

$$D = (\pi t / 4 \delta f^2)^{1/3} \quad (9)$$

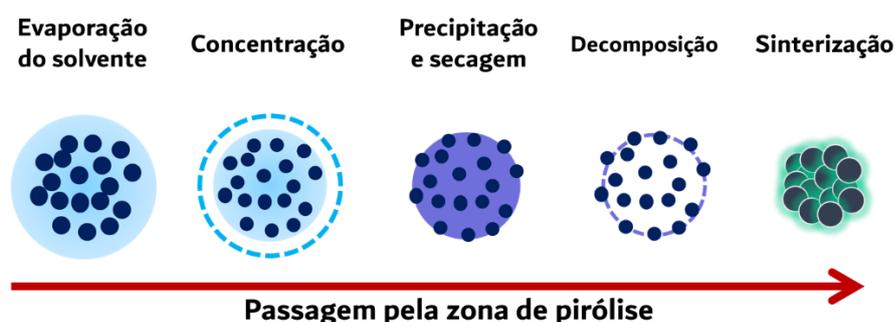
Onde t : tensão superficial da solução ($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$); δ : densidade da solução ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); f : frequência ultrassônica (Hertz).

O tamanho médio das gotículas é inversamente proporcional à frequência ultrassônica na potência $-2/3$. A concentração da solução deve manter-se homogênea no recipiente de pulverização. Este último pode ser submetido a aquecimento, a partir da vibração prolongada da cerâmica estendida durante a síntese. É essencial evitar o sobreaquecimento da solução inicial, que poderá levar à

evaporação parcial do solvente e de uma alteração na viscosidade da solução. Nesse sentido, um sistema de refrigeração é necessário.

A névoa é conduzida por um gás de arraste para a zona de pirólise. No processo de pirólise, a sequência de gotas sofre transformação físico-química. A alta temperatura provoca inicialmente a evaporação do solvente e leva o sistema perturbado a evoluir para um novo estado de equilíbrio termodinâmico, pela precipitação das espécies solúveis. Os precipitados se decompõem em seguida a óxidos metálicos, sendo o grau de oxidação uma função da temperatura do forno. A Figura 2.6 resume a sequência de transformações que ocorrem durante a síntese por pirólise.

Figura 2.6. Etapas do processo de Pirólise.



Fonte. Autoria própria.

Apesar da solução sólida de niobato de sódio e potássio ser amplamente reportado na literatura, sua síntese pelo método de spray pirólise até agora não havia sido reportado. Desse modo, busca-se pela – **primeira vez** – a síntese do niobato de sódio e potássio pelo método de spray pirólise, para a aplicação – **inédita** – das composições de interesse em ensaios catalíticos foto-assistidos por luz ultravioleta na descoloração de soluções de corantes.

6. CONCLUSÕES

O método de preparação via spray pirólise, a partir da nebulização de soluções contendo os sais precursores para obtenção das fases $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, permitiu a síntese de pós monofásicos e nano-estruturados. Este método apresentou condições ótimas para obtenção de soluções sólidas em uma única etapa de preparação a um tempo reduzido de síntese.

A caracterização dos pós de niobatos de sódio e potássio, por microscopia eletrônica de varredura, mostrou que a alteração dos parâmetros experimentais como fluxo de ar de arraste e temperatura de pirólise tem influência direta no tamanho de partículas. Os melhores parâmetros experimentais na obtenção de partículas esféricas menores que $0,5 \mu m$, foram obtidos na temperatura de pirólise de $700^\circ C$, com fluxo de ar de $5 L \cdot min^{-1}$ e solução precursora na concentração de $50 mmol \cdot L^{-1}$. Além disso, pela microscopia eletrônica de varredura, foi possível analisar a morfologia das partículas, com obtenção de partículas esféricas e ocas, de tamanhos variados.

O estudo estrutural das composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, realizado por difração de raios X, mostrou a obtenção da fase $NaNbO_3$ de simetria ortorrômbica com grupo espacial $Pbma$, sendo centrossimétrico, o qual pela inserção de íons K^+ , a estrutura é levada a uma maior distorção e perda da simetria, resultando em maior polaridade e conseqüentemente, maior atividade fotocatalítica. O refinamento estrutural pelo método de Rietveld mostrou que, a adição de íons K^+ na estrutura do $NaNbO_3$, resulta no aumento do volume da célula unitária, devido à diferença de raios iônicos, pelo fato do raio iônico do K^+ ser maior que o do Na^+ . A partir das distorções, ocasionadas nos octaedros da estrutura dos niobatos de sódio e potássio, foi observado mudanças nas distâncias de ligação $Nb-O$ no octaedro. As mudanças nas ligações foram associadas ao deslocamento do nióbio a partir do centro do octaedro e, portanto, resultando em uma maior polarização, a qual pode ser relacionada com a atividade fotocatalítica. Além disso, o aumento da concentração de potássio no niobato de sódio, resulta numa contribuição para diminuição do *band gap*.

A investigação das partículas como fotocatalisadores mostrou que estas apresentam atividade fotocatalítica na presença de luz ultravioleta. Os niobatos de

sódio e potássio apresentaram uma eficiência fotocatalítica em torno de 90% na degradação do corante Basic Blue 41 em meio neutro. Quando alterado o pH para meio básico, o processo fotocatalítico se tornou mais eficiente, obtendo uma eficiência fotocatalítica próxima a 95%. No entanto, em meio ácido os niobatos de sódio e potássio não apresentaram atividade fotocatalítica, a qual foi associado a uma diminuição da interação eletrostática entre o corante e o catalisador. Na degradação do corante Rodamina 6G, os niobatos de sódio e potássio exibiram uma eficiência fotocatalítica em torno de 70%. Entretanto, a degradação da mistura de corantes, envolvendo os corantes Basic Blue 41 e Rodamina 6G, mostrou boa relação da eficiência fotocatalítica em ambas as degradações dos corantes, exibindo um aumento da taxa de degradação em 25% do corante Rodamina 6G na mistura. O aumento da taxa de degradação do corante Rodamina 6G foi atribuído à presença do corante Basic Blue 41 no meio, o qual pode ter contribuído no processo de fotocatalise, por meio do aumento da interação da Rodamina 6G com o catalisador, ou por meio de radicais gerados a partir da degradação do corante Basic Blue 41.

O uso de catalisadores mistos, na degradação de mistura de corantes, resultou em aumento da eficiência fotocatalítica na degradação em mistura de corantes, obtendo uma eficiência fotocatalítica próxima a 90% na degradação de ambos os corantes utilizados, o qual pode estar relacionado com as diferenças estruturais e morfológica dos materiais.

Assim, as composições $K_{0,2}Na_{0,8}NbO_3$, $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ e $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$, sintetizadas pelo método de spray pirólise, apresentaram atividade fotocatalítica na presença de luz ultravioleta. Além disso, a aplicação das composições sintetizadas na degradação de mistura de corantes mostrou que a eficiência fotocatalítica é aumentada, o que torna os materiais interessantes na aplicação na degradação de sistemas reais de contaminação, uma vez que as composições apresentam boa relação de degradação em um mesmo período de reação.

7. PERSPECTIVAS

- Avaliar a adição de diferentes aditivos na preparação de niobatos de sódio e potássio pelo método de spray pirólise.
- Análise textural das partículas: área superficial, isotermas de adsorção e dessorção gasosa, volume dos poros, morfologia e distribuição do tamanho dos poros pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- Análise da morfologia de partículas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Investigar o potencial fotocatalítico das partículas de niobatos de sódio e potássio, sintetizadas a partir da adição de aditivos à solução precursora.
- Investigar o potencial fotocatalítico das partículas de niobatos de sódio e potássio na degradação de contaminantes orgânicos na presença de co-catalisador.
- Investigar o potencial fotocatalítico das partículas de niobatos de sódio e potássio na degradação de sistemas reais de poluentes.
- Investigar o mecanismo de reação na degradação em sistemas de misturas de corantes.
- Investigar o potencial eletrofotocatalítico de filmes espessos dos sistemas niobatos de sódio e potássio, conectados em série.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *J Environ Manage* **195**, 93–99, 2017.
- 2 ZHANG, G.; LIU, G.; WANG, L.; IRVINE, J. T. S. Inorganic Perovskite Photocatalysts for Solar Energy Utilization. *Chem Soc Rev* **45**, 5951–5984, 2016.
- 3 KITANO, M.; HARA, M. Heterogeneous Photocatalytic Cleavage of Water. *J Mater Chem* **20**, 627-641, 2010.
- 4 CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res* **44**, 2997–3027, 2010.
- 5 FUJISHIMA, A; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38, 1972.
- 6 LOPES, O. F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Quim Nova* **38**, 106–117, 2015.
- 7 YOSHIDA, S.; *et al.* The local structures and photo-catalytic activity of supported niobium oxide catalysts. *Catal Today* **8**, 67–75, 1990.
- 8 ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - The state of the art. *Catal Today* **78**, 47–64, 2003.
- 9 SHIMADA, T. *et al.* Multiferroic Dislocations in Ferroelectric PbTiO₃. *Nano Lett* **17**, 2674-2680, 2017.
- 10 AHMAD, T.; GANGULI, A. K. Reverse Micellar Route to Nanocrystalline Titanates (SrTiO₃, Sr₂TiO₄, and PbTiO₃) Structural Aspects and Dielectric Properties. *J Amer Ceram Soc* **89**, 1326-1332, 2006.
- 11 REZNITCHENKO, L. A.; TURIK, A. V.; KUZNETSOVA E. M.; SAKHNENKO V. P. Piezoelectricity in NaNbO₃ Ceramics. *J Phys Condens Matter* **13**, 3875-3881, 2001.
- 12 MODAK, B.; SRINIVASU, K.; GHOSH, S. K. Band Gap Engineering of NaTaO₃ Using Density Functional Theory: a charge compensated co-doping strategy. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 17116-17124, 2014.
- 13 MEGAW, H. D. A note on the Structure of Lithium Niobate, LiNbO₃. *Acta Cryst A* **24**, 583-588, 1968.
- 14 SIMON, A.; RAVEZ, J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. *C R Chimie* **9**, 1268-1276, 2006.

- 15 SHAHEEN, R.; BASHIR, J.; RUNDLÖF, H.; RENNIE, A. R. The crystal structure of CaLaMnFeO₆ double perovskite. *Mater Lett* **59**, 2296–2299, 2005.
- 16 ZHU, J.; THOMAS, A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal. *Appl Catal B: Environmental* **92**, 225–233, 2009.
- 17 TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. Properties and applications of perovskite-type oxides. Ed. Marcel Dekker: New York, 1993.
- 18 VOORHOEVE, R. J. H. *Advanced Materials in Catalysis*. Ed. Academic Press: New York, 1977.
- 19 PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem Rev* **101**, 1981–2017, 2001.
- 20 VOORHOEVE, R. J. H.; REMEIKA, J. P.; TRIMBLE, L. E. Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides. *Ann N Y Acad Sci* **272**, 3–21, 1976.
- 21 ROYER, S. *et al.* Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality. *Chem Rev* **114**, 10292–10368, 2014.
- 22 ZHU, H.; ZHANG, P.; DAI, S. Recent Advances of Lanthanum-Based Perovskite Oxides for Catalysis. *ACS Catal* **5**, 6370–6385, 2015.
- 23 PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem Soc Rev* **43**, 7813–7837, 2014.
- 24 GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften* **14**, 477–485, 1926.
- 25 GOODENOUGH, J. B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Rep Prog Phys* **67**, 1915–1993, 2004.
- 26 PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem Rev* **101**, 1981–2017, 2001.
- 27 WU, Y. *et al.* A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalysts A'_xA_{1-x}BO_{3-λ} (A' = Ca, Sr, A = La, B = Mn, Fe, Co) for NH₃ oxidation. *J Catal* **120**, 88–107, 1989.
- 28 RICHTER, J. *et al.* Materials design for perovskite SOFC cathodes, *Monatsh Chem* **140**, 985–999, 2009.
- 29 PARRAVANO, G. Ferroelectric Transitions and Heterogenous Catalysis. *J Chem Phys* **20**, 342–343, 1952.
- 30 PARRAVANO, G. Catalytic Activity of Lanthanum and Strontium Manganite. *J Am Chem Soc* **75**, 6, 1497-1498, 1953.
- 31 CORDISCHI, D.; INDOVINA, V. Electron donor sites and acid-base properties of oxide surfaces, as studied by electron spin resonance spectroscopy. *J Chem Soc, Faraday Trans. 1*, **72**, 2341–2347, 1976.

- 32 SUGUNAN, S.; MEERA, V. Acid-base properties and catalytic activity of ABO_3 (perovskite-type) oxides consisting of rare earth and 3d transition metals. *React Kinet Catal L* **62**, 327–332, 1997.
- 33 MERZLIKIN, S. V. *et al*, Anomalous surface compositions of stoichiometric mixed oxide compounds. *Angew Chem – Int. Ed.* **49**, 8037–8041, 2010.
- 34 SCAIFE D. E. Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy. *Sol Energy* **25**(1):41–5, 1980.
- 35 ZHANG, P.; ZHANG, J.; GONG, J. Tantalum-based semiconductors for solar water splitting. *Chem Soc Rev* **43**, 4395–4422, 2014.
- 36 LIU, J. W. *et al*. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of $ATaO_3$ and $ANbO_3$ (A = Na and K). *Int J Hydrogen Energy* **32**, 2269–2272, 2007.
- 37 KAKIMOTO, K. Material design of alkaline niobate piezoelectric ceramics. *Key Eng Mat* **368–372**, 1879–1882, 2009.
- 38 MEGAW, H. D. The Seven Phases of Sodium Niobate. *Ferroelectrics* **7**, 87-89, 1974.
- 39 MEGAW, H., *Ferroelectricity in Crystals*. Methuen & Co Ltd., London, 1957.
- 40 JONA, F.; G. SHIRANE, *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press Inc, 1962.
- 41 SHUVAEVA, V. A. *et al*. Crystal Structure of the Electric-Field Induced Ferroelectric Phase of $NaNbO_3$. *Ferroelectrics* **141**, 307-311, 1993.
- 42 SHIRATORI, Y. *et al*. Polymorphism in micro-, Submicro-, and nanocrystalline $NaNbO_3$. *J Phys Chem B* **109**, 20122–20130, 2005.
- 43 JOHNSTON, K. E. *et al*. The polar phase of $NaNbO_3$: A combined study by powder diffraction, solid-state NMR, and first-principles calculations. *J Am Chem Soc* **132**, 8732–8746, 2010.
- 44 SAKOWSKI-COWLEY, A. C.; ŁUKASZEWICZ, K.; MEGAW, H. D. The structure of sodium niobate at room temperature, and the problem of reliability in pseudosymmetric structures. *Acta Crystall B-Stru* **25**, 851–865, 2002.
- 45 MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *P Phys Soc* **58**, 133–152, 1946.
- 46 LI, G. *et al*. Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of $NaNbO_3$ Prepared by Hydrothermal and Polymerized Complex Methods. *J Phys Chem Solids* **69**, 2487-2491, 2008.
- 47 LI, X. *et al*. Hard Template Synthesis of Nanocrystalline $NaNbO_3$ with Enhanced Photocatalytic Performance. *Catal Lett* **142**, 901-906, 2012.
- 48 SHI, H. *et al*. $NaNbO_3$ nanostructures: Facile synthesis, characterization, and their photocatalytic properties. *Catal Lett* **132**, 205–212, 2009.

- 49 SHI, H. *et al.* Photoreduction of carbon dioxide over NaNbO_3 nanostructured photocatalysts. *Catal Lett* **141**, 525–530, 2011.
- 50 HAYASHI, H.; HAKUTA, Y.; KURATA, Y. Hydrothermal synthesis of potassium niobate photocatalysts under subcritical and supercritical water conditions. *J Mater Chem* **14**, 2046–2051, 2004.
- 51 SHI, J.; GUO, L. ABO_3 -based photocatalysts for water splitting. *Prog. Nat. Sci.: Mat. Int.* **22**, 592–615, 2012.
- 52 SHI, H.; ZOU, Z. Photophysical and photocatalytic properties of ANbO_3 (A = Na, K) photocatalysts. *J Phys Chem Solids* **73**, 788–792, 2012.
- 53 KATSUMATA, K. *et al.* Photocatalytic Activity of NaNbO_3 Thin Films. *J Am Chem Soc*, **131**, 3856-3857, 2009.
- 54 ZLOTNIK, S. *et al.* Alkali Niobate and Tantalate Perovskites as Alternative Photocatalysts. *Chem Phys Chem* **17**, 3570–3575, 2016.
- 55 LI, P. *et al.* The Effects of Crystal Structure and Electronic Structure on Photocatalytic H_2 Evolution and CO_2 Reduction over Two Phases of Perovskite-Structured NaNbO_3 . *J Phys Chem C* **116**, 7621-7628, 2012.
- 56 GU, Q. *at al.* Modified Solvothermal Strategy for Straightforward Synthesis of Cubic NaNbO_3 Nanowires with Enhanced Photocatalytic H_2 Evolution. *J Phys Chem C* **119**, 25956-25964, 2015.
- 57 SAITO, K.; KUDO, A. Niobium-Complex-Based Syntheses of Sodium Niobate Nanowires Possessing Superior Photocatalytic Properties. *Inorg Chem* **49**, 2017-2019, 2010.
- 58 LI, G. *et al.* Anisotropy in Photocatalytic Oxidization Activity of NaNbO_3 Photocatalyst. *Dalton Trans.* **41**, 10194-10198, 2012.
- 59 KUMAR, S. *et al.* Achieving Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis Using Type-II $\text{NaNbO}_3/\text{CdS}$ Core/Shell Heterostructures. *ACS Appl Mater Interfaces* **6**, 13221-13233, 2014.
- 60 REEVES R. J. *et al.* Photorefractive properties of KNbO_3 . *Phys Rev B* **43**, 71-82, 1991.
- 61 ZGONIK M. *et al.* Materials constants of KNbO_3 relevant for electrooptics and acoustooptics. *J Appl Phys* **74**, 1287-1297, 1993.
- 62 BAUMERT J. C. *et al.* KNbO_3 electro-optic induced optical wave-guide cutoffs modulator. *Appl Phys Lett* **46**, 1018-1020, 1985.
- 63 SHOJI I. *et al.* Absolute scale of second order nonlinear-optical coefficients. *J Opt Soc Am Opt Phys*, **14B**, 2268-2294, 1997.
- 64 WADA S.; SEIKE A.; TSURUMI T. Poling treatment and piezoelectric properties of potassium niobate ferroelectric single crystals. *Jpn J Appl Phys* **40**, 5690-5697, 2001.

- 65 NAKAMURA K.; TOKIWA T.; KAWAMURA Y. Domain structures in KNbO₃ crystals and their piezoelectric properties. *J Appl Phys* **91**, 9272-9276, 2002.
- 66 DUTTO, F. *et al.* Nonlinear Optical Response in Single Alkaline Niobate Nanowires. *Nano Lett* **11**, 2517-2521, 2011.
- 67 SHIRANE G. *et al.* Phase Transitions in Ferroelectric KNbO₃. *Phys Rev* **93**, 672-673, 1954.
- 68 HEWAT, A. W. Cubic-Tetragonal-Orthorhombic-Rhombohedral Ferroelectric Transitions in Perovskite Potassium Niobate: Neutron Powder Profile Refinement of the Structure. *J Phys C: Solid State Phys* **6**, 2559-2572, 1973.
- 69 CHEN, H.; ZHANG, Y.; LU, Y. Nanoscale Potassium Niobate Crystal Structure and Phase Transition. *Nanoscale Res Lett* **6**, 1-6, 2011.
- 70 LI, L.; SALVADOR, P. A.; ROHRER, G. S. Photocatalysts with internal electric fields. *Nanoscale* **6**, 24–42, 2014.
- 71 BOWEN, C. R. *et al.* Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. *Energy Environ Sci* **7**, 25–44, 2014.
- 72 WU, J.; XIAO, D.; ZHU, J. Potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries. *Chem Rev* **115**, 2559-2595, 2015.
- 73 YAO, F. Z. *et al.* Fatigue-free unipolar strain behavior in CaZrO₃ and MnO₂ Co-modified (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics. *Appl Phys Lett* **103**, 192907, 2013.
- 74 WANG, K.; LI, J. F. Domain engineering of lead-free Li-modified (K, Na)NbO₃ polycrystals with highly enhanced piezoelectricity. *Adv Funct Mater* **20**, 1924-1929, 2010.
- 75 YANG, Z. Y. *et al.* Excellent transmittance induced phase transition and grain size modulation in lead-free (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_{3-x}LaBiO₃ ceramics. *J Am Ceram Soc* **99**, 2055-2062, 2016.
- 76 QU, B. Y.; DU, H. L.; YANG, Z. T. Lead-free relaxor ferroelectric ceramics with high optical transparency and energy storage ability. *J Mater Chem C* **4**, 1795-1803, 2016.
- 77 QU, B. Y. *et al.* Large recoverable energy storage density and low sintering temperature in potassium-sodium niobate-based ceramics for multilayer pulsed power capacitors. *J Am Ceram Soc* **100**, 1517-1526, 2017.
- 78 CHAUHAN, A.; PATEL, S.; VAISH, R. Mechanical confinement for improved energy storage density in BNT-BT-KNN lead-free ceramic capacitors. *AIP Adv* **4**, 087106, 2014.
- 79 SAITO, Y. *et al.* Lead-free piezoceramics. *Nature* **432**, 84-87, 2004.

- 80 SINGH, R.; KULKARNI, A. R.; HARENDRANATH, C. S. Effect of sintering temperature on composition, microstructure and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics. *Physica B, Condens Matter* **434**, 139-144, 2014.
- 81 JIANG, L. *et al.* Investigation of phase structure, microstructure and electrical properties of $LaAlO_3$ -modified alkali niobate lead-free perovskite. *J Mater Sci, Mater Electron* **28**, 17761-17771, 2017.
- 82 JAFFE, B. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press Inc, London, UK, 1971.
- 83 HUANG, T. *et al.* Sintering behavior of KNN–BNKT lead-free piezoelectric ceramics, *Ferroelectrics* **458**, 37-42, 2014.
- 84 LITTER, M. I. *et al.* Chapter 2 - Photocatalytic Removal of Metallic and Other Inorganic Pollutants, *RSC Energy Environ Ser*, **15**, 35-71, 2016.
- 85 KHODADADIAN, F. *et al.* Chapter 8 - Photocatalysis: Past Achievements and Future Trends, *RSC Green Chem* **47**, 227-269, 2016.
- 86 LIQIANG, Z. *et al.* Highly active $TiO_2/g-C_3N_4/G$ photocatalyst with extended spectral response towards selective reduction of nitrobenzene. *Appl Catal B: Environ* **203**, 1-8, 2017.
- 87 MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state of the art. *Appl Catal B: Environ* **203**, 247-269, 2017.
- 88 GUOTING, L. *et al.* Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with $\alpha-PbO_2$ electrodes modified by TiO_2 . *Water res* **40**, 213 – 220, 2016.
- 89 RAVELLI, D. *et al.* Photocatalysis: A multi-faceted concept for green chemistry. *Chem Soc Rev* **38**, 1999-2011, 2009.
- 90 MOLINARI, A. *et al.* Degradation of emerging concern contaminants in water by heterogeneous photocatalysis with $Na_4W_{10}O_{32}$. *Appl Catal B: Environ* **203**, 9-17, 2017.
- 91 OHTANI, B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 1788-1797, 2014.
- 92 MARINHO, B. A. *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) over TiO_2 -coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. *Appl Catal B: Environ* **203**, 18-30, 2017.
- 93 DJURADO, E.; MEUNIER, E. Synthesis of Doped and Undoped Nanopowders of Tetragonal Polycrystalline Zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis. *J Solid State Chem* **141**, 191-198, 1998.
- 94 VERNOUX, P.; DJURADO, E.; GUILLODO, M. Catalytic and Electrochemical Properties of Doped Lanthanum Chromites as New Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *J Am Ceram Soc* **84**, 2289-95, 2001.

- 95 BOULC'H, F.; DJURADO, E. Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution. *Solid State Ionics* **157**, 335-340, 2003.
- 96 GAUDONA, M.; DJURADO, E.; MENZLER, N. H. Morphology and sintering behavior of yttria stabilized zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis. *Ceram Inter* **30**, 2295-2303, 2004.
- 97 POINSIGNON, C. *et al.* Electrochemical and surface properties of nanocrystalline - MnO₂ in aqueous electrolyte. *Electrochim Acta* **51**, 3076-3085, 2006.
- 98 STUART, P. A. *et al.* The synthesis and sintering behavior of BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} powders prepared by spray pyrolysis. *J Eur Ceram Soc* **29**, 697-702, 2009.
- 99 MESGUICH, D.; BASSAT, J. M.; AYMONIER, C.; DJURADO, E. Nanopowder synthesis of the SOFC cathode material Nd₂NiO_{4+δ} by ultrasonic spray pyrolysis. *Solid State Ionics* **181**, 1015-1023, 2010.
- 100 MESGUICH, D. *et al.* Influence of crystallinity and particle size on the electrochemical properties of spray pyrolyzed Nd₂NiO₄⁺ powders. *Electrochim Acta* **87**, 330-335, 2013.
- 101 GOULART, C.; DJURADO, E. Synthesis and sintering of Gd-doped CeO₂ nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J Eur Ceram Soc* **33**, 769-778, 2013.
- 102 STRUTT, J.W. Rayleigh in the theory of sound, Vol. 2. Dover, New York, p. 344, 1945.
- 103 FUJIMORI, Y. *et al.* Application of Sr₂Nb₂O₇ family ferroelectric films for ferroelectric memory field effect transistor. *Jpn J Appl Phys* **37**, 749-756, 1998.
- 104 NANDINI, R. N.; KRISHNA, M.; SURESH, A. V.; NARASIMHA RAO, K. Effect of calcination kinetics and microwave sintering parameters on dielectric and piezo-electric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NBO₃ ceramics. *Iran J Mater Sci Eng* **15**, 14-31, 2018.
- 105 POLITOVA, E. D. *et al.* Processing and characterization of lead-free ceramics on the base of sodium–potassium niobate. *J Adv Dielectr* **08**, 1850004, 2018.
- 106 OTHMAN, M. R.; RASID, N. M.; FERNANDO, W. J. N. Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol-gel synthesized (Mg-Al) hydrotalcites. *Micropor Mesopor Mater* **93**, 23–28, 2006.
- 107 CHO, J. S. *et al.* Effect of grain size and density of spray-pyrolyzed hydroxyapatite particles on the sinterability of hydroxyapatite disk. *Ceram Int* **40**, 6691–6697, 2014.
- 108 CHOI, H. *et al.* Production of molybdenum oxide particles with high yield by ultrasonic spray pyrolysis and their catalytic activity toward partial oxidation of n-dodecane. *J Anal Appl Pyrol* **112**, 276–283, 2015.

- 109 GOMEZ-VILLALBA, L. S. *et al.* TEM-STEM study of europium doped gadolinium oxide nanoparticles synthesized by spray pyrolysis. *Adv Powder Technol* **24**, 864–870, 2013.
- 110 CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. 3a ed. New York, Addison-Wesley Publishing, p.400, 1967.
- 111 GUPTA, S.; PETKOV, V.; PRIYA, S. Local atomic structure of $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$ by total x-ray diffraction. *Appl Phys Lett* **105**, 232902, 2014.
- 112 KORUZA, J. *et al.* Phase transitions of sodium niobate powder and ceramics, prepared by solid state synthesis. *J Appl Phys* **108**, 113509, 2010.
- 113 RAGONE, D. V. *Thermodynamics of materials*. Nova Iorque, John Willey & Sons, Inc, p. 148, 1995.
- 114 FEIZPOUR, M.; BARZEGAR BAFROOEI, H.; HAYATI, R.; EBADZADEH, T. Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics. *Ceram Int* **40**, 871–877, 2014.
- 115 LEAL MARCHENA, C. *et al.* Alkaline niobates $ANbO_3$ (A = Li, Na, K) as heterogeneous catalysts for dipropyl sulfide oxidation. *RSC Adv* **6**, 102015–102022, 2016.
- 116 LANFREDI, S. *et al.* Spectral Deconvolution as a Tool to Understanding Curie-Temperature Shifting and Niobium Off-Centering Phenomenon in Ferroelectrics of Type Niobates. *Appl Math Sci* **9**, 5839–5869, 2015.
- 117 SANTIAGO, A. A. G. *et al.* Photoluminescent properties of the $Ba_{1-x}Zn_xMoO_4$ heterostructure obtained by ultrasonic spray pyrolysis. *Ceram Int* **44**, 3775–3786, 2018.
- 118 JUNG, K. Y.; HAN, K. H. Densification and Photoluminescence Improvement of Y_2O_3 Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis. *Electrochem Solid ST* **8**, H17-H20, 2005.
- 119 MAJERIČ, P.; JENKO, D.; FRIEDRICH, B.; RUDOLF, R. Formation mechanisms for gold nanoparticles in a redesigned Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Adv Powder Technol* **28**, 876–883, 2017.
- 120 SHIH, S. J.; TZENG, W. L. Manipulation of morphology of strontium titanate particles by spray pyrolysis. *Powder Technol* **264**, 291–297, 2014.
- 121 STOPIC, S.; DVORAK, P.; FRIEDRICH, B. Synthesis of spherical nanosized silver powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Metall* **60**, 377–382, 2006.
- 122 ZHONG, K.; PEABODY, G.; GLICKSMAN, H.; EHRMAN, S. Particle generation by cosolvent spray pyrolysis: Effects of ethanol and ethylene glycol. *J Mater Res* **27**, 2540–2550, 2012.
- 123 XU, X.; PARK, J.; HONG, Y. K.; LANE, A. M. Ethylene glycol assisted spray pyrolysis for the synthesis of hollow $BaFe_{12}O_{19}$ spheres. *Mater Lett* **144**, 119–122, 2015.

- 124 ZHAO, Q. *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of hollow CdS microspheres. *Catal Sci Technol* **6**, 8474–8481, 2016.
- 125 NGUYEN, C. C.; VU, N. N.; DO, T. O. Recent advances in the development of sunlight-driven hollow structure photocatalysts and their applications. *J Mater Chem A* **3**, 18345–18359, 2015.
- 126 XU, H.; SU, Y.; BALMER, M. L.; NAVROTSKY, A. A new series of oxygen-deficient perovskites in the $\text{NaTi}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{3-0.5x}$ system: Synthesis, crystal chemistry, and energetics. *Chem Mater* **15**, 1872–1878, 2003.
- 127 CIMINO, A.; PORTA, P.; VALIGI, M. Dependence of the Lattice Parameter of Magnesium Oxide on Crystallite Size. *J Am Ceram Soc* **49**, 152–156, 1966.
- 128 CORDATOS, H.; FORD, D.; GORTE, R. J. Simulated annealing study of the structure and reducibility in ceria clusters. *J Phys Chem* **100**, 18128–18132, 1996.
- 129 TSUNEKAWA, S. *et al.* Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles. *Phys Rev Lett* **85**, 3440–3443, 2000.
- 130 LI, G.; LI, L.; BOERIO-GOATES, J.; WOODFIELD, B. F. High purity anatase TiO_2 nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. *J Am Chem Soc* **127**, 8659–8666, 2005.
- 131 NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ultrafine NaNbO_3 powder by use of polymeric precursor. *Mat Letters* **28**, 215-220, 1996.
- 132 SHEETS, W. C. *et al.* Hydrothermal synthesis of delafossite-type oxides. *Chem Mater* **18**, 7–20, 2006.
- 133 MATOS, J. *et al.* Photochemical reactivity of apical oxygen in $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ materials for environmental remediation under UV irradiation. *J Colloid Interf Sci* **496**, 211–221, 2017.
- 134 GU, H. *et al.* Scale synthesized cubic NaNbO_3 nanoparticles with recoverable adsorption and photodegradation for prompt removal of methylene blue. *J Alloy Compd* **695**, 599–606, 2016.
- 135 LIU, Q.; ZHANG, L.; CHAI, Y.; DAI, W. L. Facile Fabrication and Mechanism of Single-Crystal Sodium Niobate Photocatalyst: Insight into the Structure Features Influence on Photocatalytic Performance for H_2 Evolution. *J Phys Chem C* **121**, 25898–25907, 2017.
- 136 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Quim Nova* **23**, 71-78, 2000.
- 137 SARATALE, R. G. *et al.* Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J Taiwan Inst Chem E* **42**, 1, 138-57, 2011.
- 138 SHAFER, F.P. *Dye Laser*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.

- 139 DUARTE, F.J.; HILLMAN, L.W. Dye Laser Principle. Academic Press, New York, 1990.
- 140 BRACKMANN, U. Lambda chrome Laser Dyes. Lambda Physik AG, Goettingen, 2000.
- 141 CHAPMAN, M.; EULER, W. B. Rhodamine 6G Structural Changes in Water/Ethanol Mixed Solvent. *Journal of Fluoresc* **28**, 1431-1437, 2018.
- 142 HUSSEIN, F. H. Comparison between solar and artificial photocatalytic decolorization of textile industrial wastewater. *Int J Photoenergy* **2012**, Article ID 793648, 10 pages, 2012.
- 143 WANG, W. Y.; KU, Y. Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO₂ and Nafion-coated TiO₂. *Colloid Surface A* **302**, 261–268, 2007.
- 144 YAGI, S. *et al.* Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst. *Nat Commun* **6**, 8249, 2015.
- 145 REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; STIRIBA, S. E.; EI HADDAD, M. E. Removal of Basic Blue 41 dyes using Persea americana-activated carbon prepared by phosphoric acid action. *Int J Ind Chem* **8**, 187–195, 2017.
- 146 RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; RAMALINGAM, S.; BALU, K. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. *Dyes Pigments* **72**, 66–74, 2007.
- 147 BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W. The influence of FeCl₃ on the photocatalytic degradation of dissolved azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Chemosphere* **53**, 87–95, 2003.
- 148 MAHMOODI, N. M.; ABDI, J. Nanoporous metal-organic framework (MOF-199): Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of Basic Blue 41. *Microchemical Journal* **144**, 436–442, 2019.
- 149 MAHMOODI, N. M.; KESHAVARZI, S.; GHEZELBASH, M. Synthesis of nanoparticle and modelling of its photocatalytic dye degradation ability from colored wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **5**, 3684–3689, 2017.
- 150 LI, L. *et al.* Structure refinement and photocatalytic properties of porous POMCPs by selecting the isomeric PYTTZ. *Dalton Trans* **44**, 1948–1954, 2015.
- 151 ZHU, X. D.; NANNY, M. A.; BUTLER, E. C. Effect of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite. *J Photochem Photobiol A* **185**, 289–294, 2007.
- 152 NIMLOS, M. R. *et al.* Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: pathways and kinetic modeling. *Environ Sci Technol* **30**, 3102–3110, 1996.

- 153 WANG, Q. *et al.* Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO₂ and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation. *Langmuir* **24**, 7338–7345, 2008.
- 154 RASHEED, T. *et al.* Reaction Mechanism and Degradation Pathway of Rhodamine 6G by Photocatalytic Treatment. *Water Air Soil Poll* **228**, 291, 2017.
- 155 KANSAL, S. K.; SINGH, M.; SUD, D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *J Hazard Mater* **141**, 581–590, 2007.
- 156 SILVA, R. M. *et al.* Morphological evolution and visible light-induced degradation of Rhodamine 6G by nanocrystalline bismuth tungstate prepared using a template-based approach. *J Phys Chem Solids* **96–97**, 83–91, 2016.
- 157 SUDRAJAT, H.; BABEL, S. Comparison and mechanism of photocatalytic activities of N-ZnO and N-ZrO₂ for the degradation of rhodamine 6G. *Environ Sci Pollut R* **23**, 10177–10188, 2016.
- 158 RAVINDAR, P. T. *et al.* Enhanced visible-light-driven photocatalysis of Bi₂YO₄Cl heterostructures functionalized by bimetallic RhNi nanoparticles. *Front Mater Sci* **12**, 405–414, 2018.
- 159 KAUR, R. *et al.* Efficient photocatalytic degradation of rhodamine 6G with a quantum dot-metal organic framework nanocomposite. *Chemosphere* **154**, 620–627, 2016.
- 160 KHAMPARIA, S.; JASPAL, D. Study of decolorisation of binary dye mixture by response surface methodology. *J Environ Manage* **201**, 316–326, 2017.
- 161 ACHOUR, Y. *et al.* DFT Investigations and Experimental Studies for Competitive and Adsorptive Removal of Two Cationic Dyes onto an Eco-friendly Material from Aqueous Media. *Int J Environ Res* **12**, 789–802, 2018.
- 162 TANVEER, A. *et al.* Efficient α/β -Bi₂O₃ composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture. *Ceram Int* **42**, 11, 2016.
- 163 KANAKARAJU, D.; RAVICHANDAR, S.; LIM, Y. C. Combined effects of adsorption and photocatalysis by hybrid TiO₂/ZnO-calcium alginate beads for the removal of copper. *J Environ Sci (China)* **55**, 214–223, 2017.
- 164 MA, B. *et al.* The synergistic effects of two Co-catalysts on Zn₂GeO₄ on photocatalytic water splitting. *Catal Lett* **134**, 78–86, 2010.