

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



DISSERTAÇÃO

**Síntese de nanofios de Niobato de sódio (NaNbO_3) pelo método
hidrotérmico assistido por micro-ondas e sua atividade fotocatalítica**

Daiane Fernandes Gonçalves

Pelotas, 2020

Daiane Fernandes Gonçalves

Síntese de nanofios de Niobato de sódio (NaNbO_3) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e sua atividade fotocatalítica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Pelotas, 2020

Daiane Fernandes Gonçalves

**Síntese de nanofios de Niobato de sódio (NaNbO_3) pelo método
hidrotérmico assistido por micro-ondas e sua atividade fotocatalítica**

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 07 de agosto de 2020.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (Orientador).

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof^a. Dr^a. Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

Doutor em Física pela Universidade Federal de Santa Maria.

Dedico este trabalho a minha mãe, Eliane, exemplo de ser humano altruísta e contumaz, que me inspira a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus que, mesmo me cedendo o livre arbítrio, do Alto guia meus passos, dando-me clareza e força para trilhar os caminhos desta vida terrena.

A minha querida mãe, Eliane, que apoia sempre as minhas decisões e me ergue quando fraquejo, base para realização dos meus sonhos.

Em especial a minha amiga Paola, que com sinergia caminhou ao meu lado, grata pela amizade e por todo o conhecimento compartilhado.

Com carinho aos colegas do grupo de pesquisa Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) da nossa Universidade, companheiros importantes na conclusão desta jornada.

À Prof^a. Dr^a. Cristiane Wienke Raubach Ratmann, grata por acreditar no trabalho e me auxiliar em momentos decisivos.

Minha profunda gratidão ao Professor Cava, que aceitou o convite de me orientar, agradeço o comprometimento e paciência.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da Universidade Federal do Rio Grande, pela presteza e celeridade em executar as caracterizações solicitadas.

Por fim, gostaria de dizer que ninguém vence sozinho, portanto, a conclusão desta etapa é uma vitória de todos nós, foi um trabalho em equipe.

Obrigada a todos.

Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.
(Ayrton Senna)

Resumo

GONÇALVES, Daiane Fernandes. **Síntese de nanofios de Niobato de sódio (NaNbO_3) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e sua atividade fotocatalítica.** Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava. 2020. 45 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

O Niobato de sódio (NaNbO_3), que possui uma estrutura cristalina tipo Perovskita, está atraindo cada vez mais a atenção, pois apresenta características que permitem grande aplicabilidade tecnológica. Até o momento, suas partículas foram obtidas por diversas rotas de síntese, porém foi reportado frequentemente com forma cúbica e poucas vezes na forma de nanofios. Portanto, o presente trabalho teve por objetivo apresentar um método simples, rápido e com baixas temperaturas para obter nanofios de NaNbO_3 , usando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas e analisar sua atividade fotocatalítica. As amostras, de NaNbO_3 , foram submetidas a tratamento térmico, em diferentes temperaturas, para analisar a influência sobre a fase, forma, *band gap* óptico e desempenho fotocatalítico. A atividade fotocatalítica das amostras foi investigada através da fotodegradação da Rodamina B (RhB), um corante amplamente aplicado nas indústrias e conhecido por sua alta toxicidade, boa estabilidade e não biodegradabilidade. Técnicas de análise termogravimétrica, diferencial térmica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia UV-Vis foram realizadas para caracterização das amostras. A Perovskita obtida possui estrutura ortorrômbica, grupo espacial *Pbma* e foi demonstrado que, na medida que se eleva a temperatura do tratamento térmico é mantida esta fase, ocorre um aumento nos valores de *band gap* óptico, apresentando um valor mínimo de $\sim 3,35$ eV a 350°C e máximo de $\sim 3,60$ eV a 800°C e verifica-se um aumento no grau de cristalinidade, refletindo em um melhor desempenho fotocatalítico, resultando em altas taxas de fotodegradação de RhB, com percentual de degradação de $\sim 63,49\%$ a 350°C e $\sim 99,21\%$ a 800°C .

Palavras-chave: niobato de sódio; nanofios; síntese hidrotérmica assistida por microondas; tratamento térmico; perovskita; fotocatalise.

Abstract

GONÇALVES, Daiane Fernandes. **Synthesis of sodium niobate (NaNbO_3) nanowires by microwave-assisted hydrothermal method and their photocatalytic activity.** Advisor: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava. 2020. 45 f. Dissertation (Master in Science and Materials Engineering) - Technological Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2020.

Sodium niobate (NaNbO_3), which has a crystalline structure of the Perovskite type, is gaining more and more attention, as it has characteristics that allow great technological applicability. So far, its particles have been obtained by various routes of synthesis, but it has been reported frequently in cubic form and rarely in the form of nanowires. Therefore, the present work aimed to present a simple, fast and low temperature method for obtaining NaNbO_3 nanowires, using the microwave assisted hydrothermal method and analyzing its photocatalytic activity. The samples, of NaNbO_3 , were subjected to heat treatment, at different temperatures, to analyze the influence on the phase, shape, optical band gap and photocatalytic performance. The photocatalytic activity of the samples was investigated through the photodegradation of Rhodamine B (RhB), a dye widely used in industry and known for its high toxicity, good stability and non-biodegradability. Techniques of thermogravimetric analysis, thermal differential, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV-Vis spectroscopy were performed to characterize the samples. The Perovskite obtained has an orthorhombic structure, space group Pbma and it has been demonstrated that, as the temperature of the heat treatment increases, this phase is maintained, there is an increase in the values of the optical gap, with a minimum value of ~ 3.35 eV at 350°C and a maximum of ~ 3.60 eV at 800°C and there is an increase in the degree of crystallinity, reflecting in a better photocatalytic performance, resulting in high rates of RhB photodegradation, with a degradation percentage of $\sim 63.49\%$ at 350°C and $\sim 99.21\%$ at 800°C .

Keywords: sodium niobate; nanowires; microwave-assisted hydrothermal method; heat treatment; perovskite; photocatalysis.

Lista de Figuras

Figura 1	Nióbio, conforme Tabela periódica.....	16
Figura 2	Estrutura Perovskita ideal.....	17
Figura 3	Mecanismo de crescimento de fios e cubos do NaNbO_3	19
Figura 4	Aquecimento convencional e por micro-ondas.....	20
Figura 5	Esquema de fotodegradação da RhB.....	21
Figura 6	Micro-ondas adaptado.....	23
Figura 7	Esquema de síntese.....	24
Figura 8	Etapa de tratamento térmico.....	25
Figura 9	Difração de raios-X em estrutura cristalina.....	26
Figura 10	Reator fotocatalítico.....	30
Figura 11	Curvas TGA-DTA da amostra como preparada.....	32
Figura 12	DRX da amostra como preparada e em diferentes temperaturas de calcinação.....	33
Figura 13	Micrografias das amostras com ampliação de x10000.....	34
Figura 14	Intervalo de banda das amostras de NaNbO_3	35
Figura 15	Desempenho fotocatalítico das amostras de NaNbO_3	36

Lista de Tabelas

Tabela 1	Sínteses que obtiveram nanofios de NaNbO_3	12
Tabela 2	Temperaturas de cada fase de NaNbO_3	18
Tabela 3	Reagentes utilizados.....	22
Tabela 4	Equipamentos utilizados.....	22
Tabela 5	Fatores que influenciam as curvas TGA.....	25

Sumário

1	Introdução.....	12
1.1	Justificativa.....	13
1.2	Objetivos	14
1.2.1	Objetivo geral.....	14
1.2.2	Objetivos específicos.....	14
2	Revisão da Literatura.....	15
2.1	Nióbio	15
2.3	Perovskita	16
2.4	Niobato de sódio	17
2.5	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.....	19
2.6	Fotocatálise	20
3	Materiais e Métodos.....	22
3.1	Materiais utilizados.....	22
3.2	Metodologia de síntese	23
3.3	Técnicas de caracterização.....	25
3.3.1	Análise termogravimétrica	25
3.3.2	Difração de Raios-X.....	26
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	28
3.3.4	Espectroscopia na região do ultravioleta visível	29
3.4	Análise fotocatalítica	30
4	Resultados.....	32
4.1	Análise termogravimétrica.....	32
4.2	Difração de Raios-X	33
4.3	Microscopia eletrônica de varredura	34
4.4	Espectroscopia na região do ultravioleta visível.....	35
4.5	Análise fotocatalítica	35
5	Conclusão.....	37
6	Sugestões para trabalhos futuros	38
	Referências	39

1 Introdução

Os Niobatos alcalinos, que possuem uma estrutura cristalina tipo Perovskita, estão atraindo cada vez mais a atenção, pois representam uma classe de materiais com características que permitem grande aplicabilidade tecnológica. Entre estes, foi relatado que o Niobato de sódio (NaNbO_3) possui boas propriedades ferroelétricas [1,2], piezoelétricas [2,3], fotocatalíticas [4-16], ópticas não lineares [17], eletro-ópticas [18], de condução iônica [19], piroelétricas [20], piezo-catalíticas [21], eletrocatalíticas [14] e recentemente também apresentou uma aplicação promissora no campo da biomedicina [11,22].

Até o momento, suas partículas foram obtidas por alguns métodos de síntese como: hidrotérmico [3,5,8,9,11-13,16,21,23,24], reação em estado sólido [2,10,20,25], reação de combustão [26], complexo amorfo [27], químico-mecânico [1,28], solvotérmico [29], sal fundido [15], sol-gel [30], precursores poliméricos [6,14,31] e pelo hidrotérmico assistido por micro-ondas [32-34]. Entre as rotas citadas na literatura, foi relatado frequentemente com morfologia cúbica, sendo raramente reportado na forma de nanofios e, neste caso, apenas em sínteses em condições hidrotérmicas seguidas de calcinação (Tabela 1) [3,5,9,24,34].

Tabela 1 - Sínteses que obtiveram nanofios de NaNbO_3 .

SÍNTESE Temperatura/Tempo	TRATAMENTO TÉRMICO Temperatura/Tempo	REFERÊNCIA
HID-C 120°C/3h	400°C/NE	Ke et. al. [3]
HID-C 200°C/24h	550°C/4h	Shi et. al. [5]
HID-C 180°C/2h	300°C/12h	Liu et. al. [9]
HID-C 150°C/10h	NE/NE	Yu et. al. [24]
HID-AM 180°/30min	550°C/4h	Teixeira et. al. [34]

Legenda: HID-C (Hidrotérmica convencional) e HID-AM (Hidrotérmica assistida por micro-ondas).
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Portanto, no presente trabalho, apresentamos uma rota simples e rápida para a obtenção de nanofios de NaNbO_3 , através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas seguida de um processo de calcinação e investigamos sua atividade fotocatalítica através da fotodegradação da Rodamina B, um corante amplamente aplicado em indústrias e conhecida por sua alta toxicidade, boa estabilidade e não biodegradabilidade.

1.1 Justificativa

Apesar de poucos estudos, alguns autores já relataram que o NaNbO_3 na forma de nanofios apresenta melhor atividade fotocatalítica [5,9] em comparação com as partículas cúbicas, demonstrando que essa mudança na morfologia abre a oportunidade para muitas outras investigações, uma vez que esta Perovskita possui muitas outras propriedades, como mencionado anteriormente [1-22].

Ademais, o Brasil possui as maiores reservas lavráveis de Nióbio conhecidas, aproximadamente 98% da quantidade mundial e é também o maior produtor mundial do mineral. Em 2016, o país exportou aproximadamente 68.576 t de liga Fe-Nb (com 42.674 t de Nb contido), sendo os principais países importadores os Países Baixos com 28,7% do total seguidos por China (25,9%), Cingapura (14,9%), Estados Unidos (11,9%), Japão (9,6%) e Rússia (2,4%) e 599 t de Óxido de nióbio, sendo exportado para os Estados Unidos, China e Alemanha; gerando uma receita aproximada de US\$1,3 bilhão [35].

Isto posto, otimizar o processo de obtenção dos nanofios de NaNbO_3 colabora para que mais pesquisas sejam realizadas com o mesmo. Além disso, desenvolver materiais com aplicabilidade tecnológica utilizando o Nióbio confere uma agregação de valor ao mineral, que é encontrado em abundância no país.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar nanofios de Niobato de sódio (NaNbO_3) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e analisar seu desempenho fotocatalítico.

1.2.2 Objetivos específicos

Decorrentes do objetivo geral, seguem os objetivos específicos:

- a) reduzir o tempo de obtenção dos nanofios de NaNbO_3 ;
- b) analisar a cristalinidade das amostras e evolução de fases em função da temperatura do tratamento térmico;
- c) conhecer forma e tamanho de grãos das amostras, por meio de microscopia;
- d) obter os valores de *band gap* dos nanofios de NaNbO_3 obtidos, por meio de espectroscopia Uv-Vis, e correlacioná-los com as temperaturas aplicadas no tratamento térmico;
- e) analisar o desempenho fotocatalítico dos nanofios de NaNbO_3 obtidos, frente a degradação do corante Rodamina B.

2 Revisão da Literatura

2.1 Nióbio

O Nióbio é o trigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e sua descoberta foi um tanto quanto confusa. Nos anos de 1800 e 1801, Charles Hatchett, se interessou por um mineral exposto no Museu Britânico e após alguns estudos, concluiu se tratar de um elemento novo, que nomeou de Colúmbio em homenagem a Cristóvão Colombo, dada a origem norte americana do material. Entretanto, em 1809, William Hyde Wollaston comparou o Colúmbio com o Tântalo, elemento descoberto em 1802 por William Ekeberg e concluiu que se tratavam do mesmo elemento. Passados os anos, em 1844, Heinrich Rose anunciou a descoberta do Nióbio e do Pelópio e Jean-Charles de Marignac comprovou que Colúmbio, Nióbio e Pelópio se tratavam do mesmo elemento, porém diferentes do Tântalo. Embora os nomes Colúmbio e Nióbio tenham sido utilizados por anos, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) oficializou o nome Nióbio em 1951 [36].

Em solo brasileiro, o mesmo só foi descoberto em 1853, pelo Geólogo Djalma Guimarães, no município de Araxá, no estado de Minas Gerais. Estima-se que o Brasil possua aproximadamente 98% da reserva mundial do minério, seguido por Canadá, Angola e Rússia, entre outros [36].

Pertencente ao grupo dos metais de transição, este elemento possui coloração cinza brilhante e quando em contato com o ar tende ao azul. É um metal macio, dúctil, maleável e altamente resistente à corrosão. Possui número atômico 41, massa atômica de 92,906 u e sua configuração eletrônica é $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^1, 4d^4$ (Figura 1) ou na notação cerne do gás nobre [Kr] $5s^1, 4d^4$ [36,37]. Possui densidade de 8,57 g/cm³, raio atômico de 2,08 nm, e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado [37].

Atualmente, o Nióbio é basicamente utilizado em ligas metálicas, para conferir um aumento na resistência mecânica, e associado ao Titânio e Estanho em vários materiais supercondutores, utilizados na obtenção das imagens por ressonância magnética, por exemplo [36]. Ele acaba por ser um metal estratégico, pois a adição de 200 g a 1000 g em 1 t de ferro é suficiente para melhorar suas propriedades, tornam as ligas de aço mais leves e também seu alto ponto de fusão, de 2468°C, lhe permite

ser inserido em ligas que trabalharão em condições de alta temperatura, bem como quando submetido a temperaturas inferiores a -264°C apresenta propriedades supercondutoras [38].

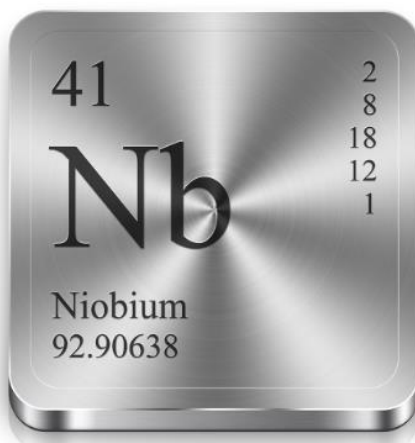


Figura 1 – Nióbio, conforme Tabela periódica.

2.2 Perovskita

Em 1839, Gustav Rouse, Geólogo alemão, descobriu nos Montes Urais da Rússia o mineral Titanato de Cálcio (CaTiO_3) e nomeou esta nova estrutura cristalina de Perovskita, em homenagem ao Mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski. Até então, somente este mineral era chamado de Perovskita, porém, mais tarde, o nome acabou se estendendo para todas as estruturas cristalinas similares com estequiometria do tipo ABX_3 , onde os sítios A e B são ocupados por cátions metálicos e o sítio X por um elemento do grupo dos não metais; quando este sítio é ocupado por oxigênio, essa estrutura passa a ser chamada de Óxidos Perovskitas e passa a ser descrita sob o formato ABO_3 [39].

A estrutura cristalina da Perovskita é idealmente cúbica, grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, onde o cátion A situa-se na origem das coordenadas (0,0; 0,0; 0,0) e o cátion B no centro cúbico (0,5; 0,5; 0,5) ou vice-versa; o ânion X centralizado em cada face do cubo liga-se com os cátions formando uma estrutura hexacoordenada de geometria octaédrica (Figura 2). Ainda que a estrutura seja simples, existem variações de simetria, pois os sítios A e B podem acomodar diversos elementos da tabela periódica,

podendo a estrutura ser então cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclínica [39].

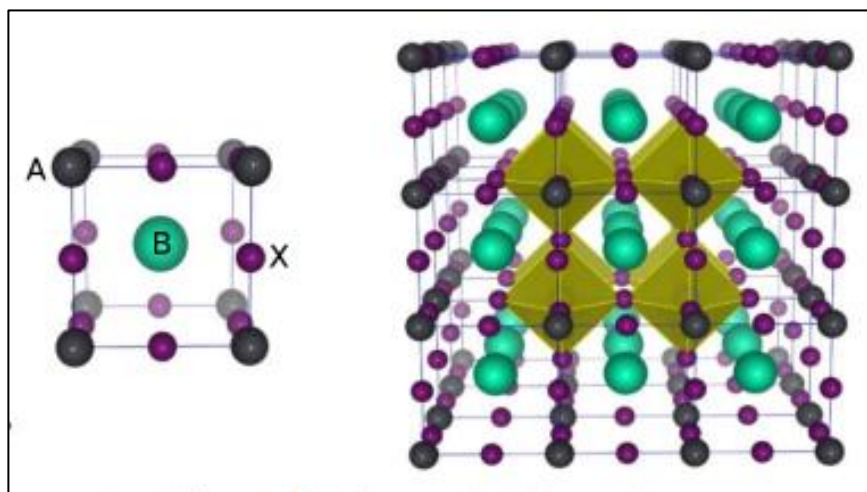


Figura 2 - Estrutura Perovskita ideal.
Fonte: GIORGI; YAMASHITA, 2015, p.2.

Nos últimos anos, as Perovskitas vêm ganhando destaque no mercado de piezocerâmicas, utilizadas no setor eletrônico. Estruturas do tipo Titanato-zirconato de chumbo, chamado de PZT, demonstraram capacidade piezoelétrica superior as cerâmicas até então utilizadas, no entanto devido a alta toxicidade do chumbo, pesquisas estão sendo desenvolvidas para a substituição deste elemento na estrutura. A busca pela obtenção das cerâmicas livre de chumbo (*Lead-free ceramics* ou LFC) conferiram aos Niobatos uma aplicação tecnológica promissora para tal [40].

2.3 Niobato de sódio

O NaNbO_3 foi mencionado pela primeira vez pelo físico Eric Cross em meio as suas pesquisas sobre a ferroeletricidade do Titanato de bário (BaTiO_3), na Inglaterra [41]. A princípio, foi classificado como uma cerâmica ferroelétrica, não somente por Cross, mas também por Bernt Matthias [42]. Contudo, pesquisas posteriores, de Vousden descobriram deslocamentos anti-polares do Níbio em diversas células

unitárias na rede, sugerindo a antiferroeletricidade [43]. Logo, Cross refinou seu estudo e acabou confirmando a característica antiferroelétrica em temperatura ambiente.

Dentre os compostos de estrutura Perovskita, o NaNbO_3 , do ponto de vista estrutural, é o material que mais apresenta polimorfismo em função da variação de temperatura [44,45]. Reznitchenko et. al. [46] e Yuziuk et. al. [47] utilizando uma amostra obtida por reação em estado sólido, com morfologia cúbica, reportaram as variações de fases conforme temperatura (Tabela 2).

Tabela 2 - Temperaturas de cada fase de NaNbO_3 .

FASE	SIMETRIA	GRUPO ESPACIAL	TEMP. APROX. (K)
N	Romboédrica	R3c	< 250
P	Ortorrômbica	Pbcm	250 - 645
R	Ortorrômbica	Pbnm	645 - 710
S	Ortorrômbica	Pbnm	710 - 790
T1	Ortorrômbica	Ccmm	790 - 845
T2	Tetragonal	P4/mbm	845 - 925
U	Cúbica	Pm3m	> 925

Fonte: Adaptada das referências [46] e [47].

Entre as rotas citadas na literatura, o NaNbO_3 foi frequentemente obtido com morfologia cúbica, sendo poucas vezes reportado na forma de nanofios e, neste caso, apenas em sínteses em condições hidrotérmicas seguidas de calcinação [3,5,9,24,34]. Com relação a formação da fase de NaNbO_3 , em condições hidrotérmicas, alguns autores apontam que antes de obtê-la forma-se uma fase metaestável de nanofios de Hexaniobato de sódio ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [3,5,9,23,24,32,34] e a medida que o processo de síntese avança ocorre o processo de nucleação dos cristais em forma de cubos sobre os fios, através do amadurecimento de Ostwald, porque os cubos são termodinamicamente mais

estáveis que os cristais em forma de fios, ocorrendo assim a transformação de morfologia [9,24,32,34]. A fase da Perovskita na forma de fios só foi relatada a partir da calcinação dessa fase cristalina de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que, quando desidratada, permite o início da formação dos núcleos de NaNbO_3 e sua devida cristalização [3,5,9,24,34]. Para que seja mantida a forma de fios, a nucleação deve ocorrer em um espaço confinado, como ocorre na etapa de calcinação, com difusão de curto alcance, podendo assim manter a forma do fio, diferentemente de quando a nucleação ocorre em uma solução aquosa (ambiente livre) formando seus cristais cúbicos, que é o seu comportamento natural (Figura 3) [9].

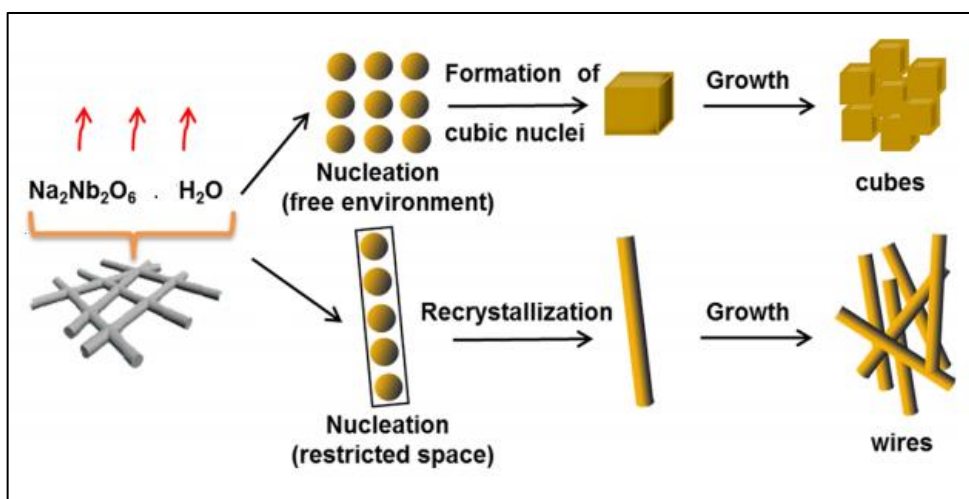


Figura 3 - Mecanismo de crescimento de fios e cubos do NaNbO_3 .
Fonte: Adaptado de LIU et. al., 2017, p.25903.

2.4 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas

Ainda que a combinação de técnicas hidrotérmicas associadas com micro-ondas já fossem utilizadas para dissolver pós (por exemplo, rochas de aluminossilicato), foi somente em 1992 que o método foi executado por Komarneni et.al. para a síntese de pós finos, quando então relataram a obtenção de TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , KNbO_3 e BaTiO_3 , tornando os autores os pioneiros na utilização do método para sínteses [48]. A respectiva técnica de síntese abriu um novo horizonte no âmbito da pesquisa de materiais.

O método que pode ser usado para fabricar um vasto número de materiais possibilita a obtenção de diferentes formas estruturais dos mesmos compostos alterando parâmetros sintéticos, tais como pH, temperatura, matéria-prima ou tempo. Ao associar as micro-ondas como fonte de energia a síntese hidrotérmica muitos benefícios podem ser alcançados como, por exemplo, economia de custos como resultado do rápido processo cinético [32], reações limpas, rendimentos mais altos e em menos tempo [49], nucleação e cristalização homogênea [50].

A eficiência das micro-ondas associadas deve-se principalmente por promover um processo de aquecimento uniforme pois estas penetram na amostra, diferentemente do aquecimento convencional que se propaga da superfície para o núcleo por condução ou convecção, fazendo com que a superfície da amostra permaneça em temperatura mais alta que a núcleo, como mostra a Figura 4 [51].

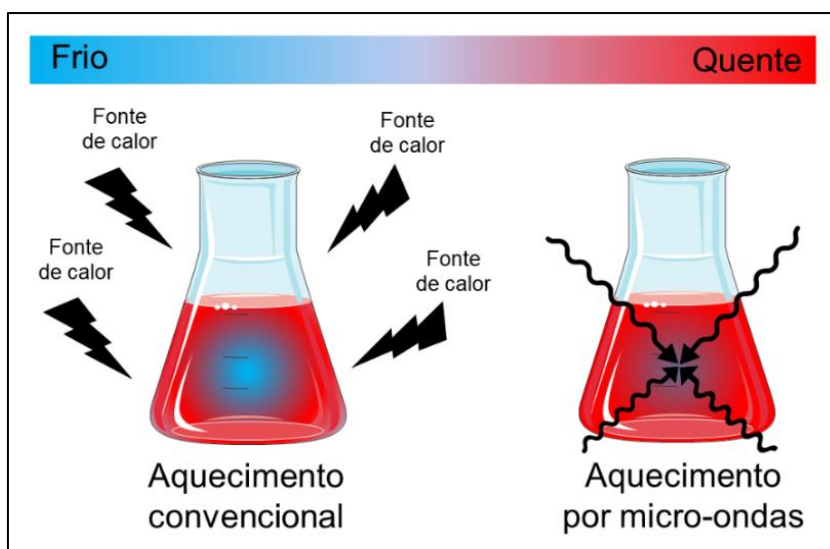


Figura 4 - Aquecimento convencional e por micro-ondas
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

2.5 Fotocatálise

As pesquisas utilizando semicondutores como fotocatalisadores vêm sendo desenvolvidas desde 1972, quando Fujishima e Honda relataram a divisão da água utilizando Dióxido de titânio (TiO_2), gerando H_2 e O_2 [52]. A partir desta época,

pesquisas foram dedicadas ao entendimento da fotocatalise heterogênea (quando se utiliza um catalisador sólido) utilizando os semicondutores e a teoria que explica este processo envolve os conceitos da teoria de bandas [6,53].

Para a degradação de poluentes orgânicos, o tipo, estrutura e morfologia do semiconductor, como também um campo elétrico eficaz que induza a separação de pares elétron-buraco reduzindo a probabilidade de sua recombinação, são propriedades importantes [52]. No caso da degradação do corante Rodamina B (RhB) a redução do comprimento de difusão é interessante, pois os elétrons fotogerados precisam viajar menos para atingir os locais de reação da superfície, aumentando assim o número de elétrons que atingem esses locais, fazendo então com que partículas em nanoescala sejam muito promissoras para esta aplicação. Logo, os elétrons podem reagir com o oxigênio (O_2) para produzir radical superóxido ($\cdot O_2^-$), os buracos eletrônicos ($h^\cdot$) podem reagir com a água (H_2O) ou OH^- para gerar radicais hidroxilas ($\cdot OH$) fazendo com que as moléculas de RhB possam ser degradadas por O_2^- , $\cdot OH$ e $h^\cdot$ (Figura 5) [10].

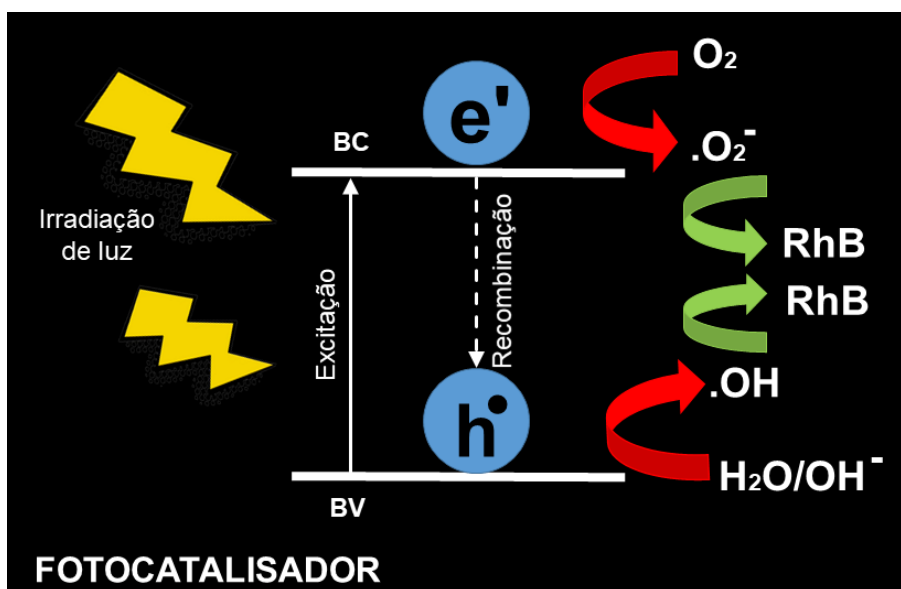


Figura 5 - Esquema de fotodegradação da RhB.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais e equipamentos utilizados

Os reagentes utilizados na síntese estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados.

REAGENTES	PROCEDÊNCIA	PUREZA	FÓRMULA
Hidróxido de sódio	MERCK	99%	NaOH
Pentacloreto de nióbio	CBMM	99%	NbCl ₅

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Os equipamentos utilizados para a preparação das amostras estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Equipamentos utilizados.

EQUIPAMENTO	MARCA/MODELO
Agitador magnético	Fisaton Mod. 702A
Agitador Vortex	Warmnest Mod. VX-28
Balança analítica	Shimadzu Mod. AUY220
Centrífuga	Thermo Mod. SL8
Estufa	Nova Ética
Forno tubular horizontal	Sanchis
Micro-ondas adaptado	Panasonic Mod. Piccolo 2,45GHz

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

3.2 Metodologia de síntese

Todo o processo de síntese, bem como os tratamentos térmicos foram executados no Laboratório de sínteses Prof. Dr. Elson Longo, sito no Campus Capão, do grupo de pesquisa Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL).

Primeiramente o NaOH foi solubilizado em água destilada, por meio de agitação magnética lenta a temperatura ambiente por 30 minutos, resultando em uma solução incolor. Em seguida, o NbCl₅ foi adicionado à solução previamente obtida e agitado por mais 30 minutos, nas mesmas condições, gerando uma solução branca com concentrações de 10 M e 1 M, de NaOH e NbCl₅, respectivamente. Em seguida, essa solução final foi inserida em uma célula reacional fabricada em Teflon e levada ao micro-ondas adaptado (Figura 6). Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 4°C/min até atingir uma temperatura de 150°C, a qual foi mantida por 60 minutos. O precipitado obtido foi lavado e centrifugado com água destilada até o pH ser neutralizado e depois seco em estufa a 95°C por 24 horas. A Figura 7 mostra o esquema de síntese descrito.

Por fim, produto final foi submetido a tratamento térmico por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em forno tubular horizontal, com temperaturas entre 300°C e 800°C (Figura 8).

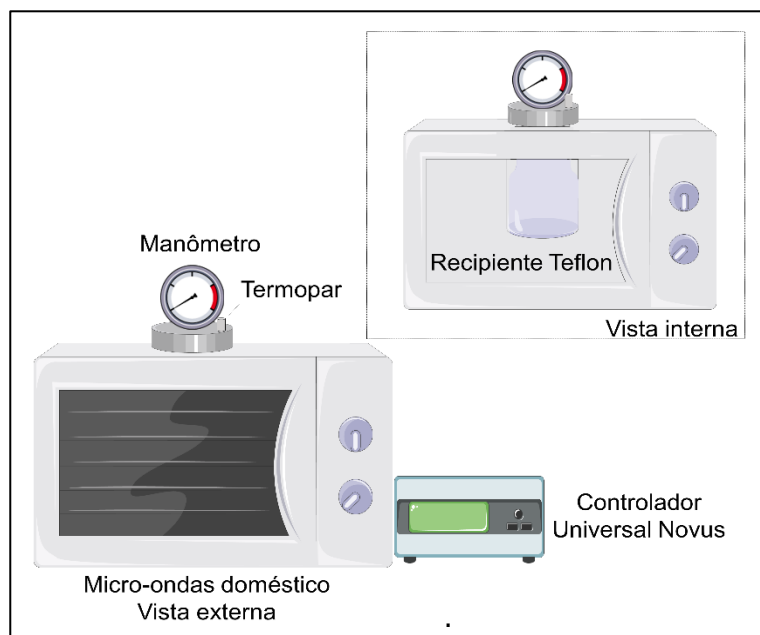


Figura 6 - Micro-ondas adaptado.
Fonte: Elaborado pela autora, 2020

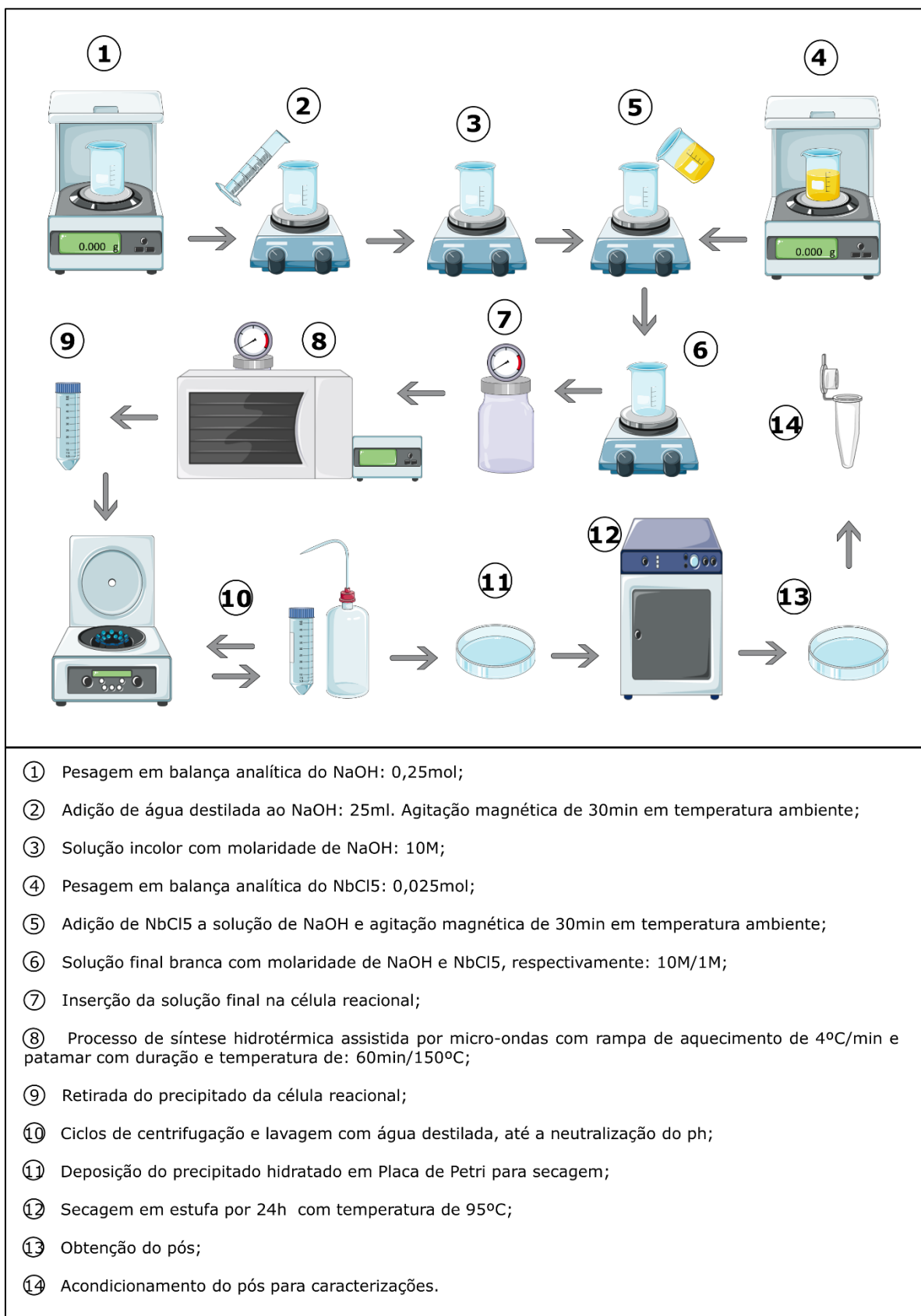


Figura 7- Esquema de síntese.
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

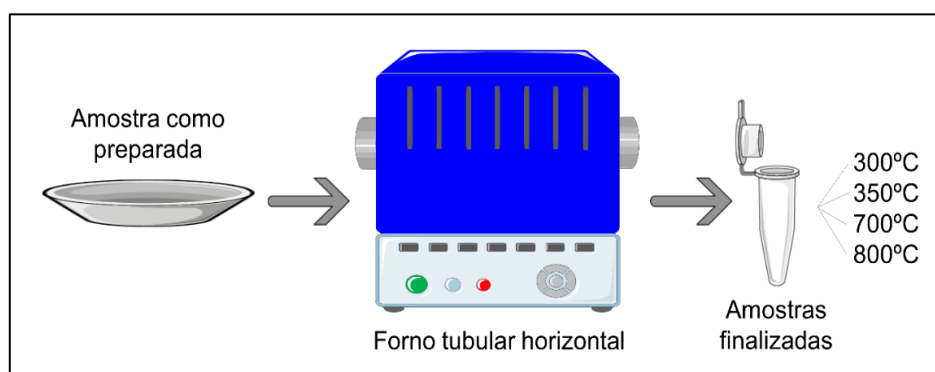


Figura 8 - Etapa de tratamento térmico
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica destrutiva que consiste em monitorar a variação da massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. Os dados obtidos nos permitem obter além da variação de massa do material, a estabilidade térmica, desidratação, pureza, ponto de fusão, etc. Alguns fatores podem influenciar o aspecto das curvas TGA, sendo eles os instrumentais e os ligados as características da amostra, conforme Tabela 5 [54].

Tabela 5 - Fatores que influenciam as curvas TGA.

INSTRUMENTAIS	CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS
Aquecimento do forno	Tamanho de partículas
Atmosfera do forno	Quantidade de amostra
Geometria do forno	Solubilidade dos gases liberados na própria amostra
Geometria do suporte de amostras	Calor de reação
-	Compactação da amostra
-	Natureza da amostra
-	Condutividade térmica da amostra

Fonte: Adaptada da referência [53].

O equipamento utilizado nesta análise é composto basicamente por uma termobalança, que permite a pesagem contínua da amostra em função do tempo. Ela possui alguns componentes, como: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno [54].

Esta análise foi executada com 5 mg da amostra como preparada, utilizando um equipamento de análise termogravimétrica TG209 F1 NETZSCH, com taxa de aquecimento de 10°C/min, intervalo de temperatura entre 30°C e 1000°C e atmosfera controlada por Nitrogênio. A presente caracterização foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas, sito no Campus Capão, do grupo de pesquisa CCAF da UFPEL.

3.3.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X consiste em incidir um feixe de raios-X sob diferentes ângulos em uma amostra e conforme for o espalhamento desta radiação podemos identificar a cristalinidade do material. Se o espalhamento for ordenado, indicará cristalinidade, caso contrário, se o espalhamento for difundido em todas as direções, indicará uma substância amorfa. Na estrutura cristalina o feixe é parcialmente refletido pelos planos cristalográficos da amostra (Figura 9), com um ângulo igual ao incidente, e detectado por um sensor [55].

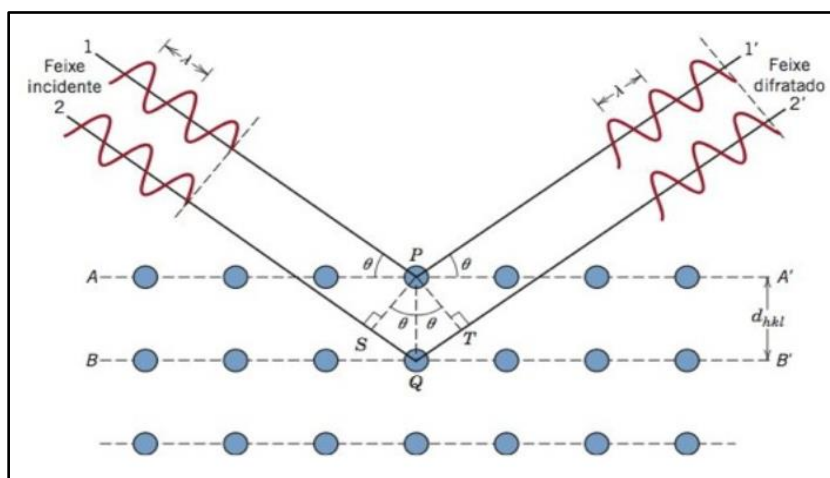


Figura 9 - Difração de raios-X em estrutura cristalina.
Fonte: CALLISTER, 2012, p.65.

Para determinados ângulos de incidência, são gerados sinais com intensidades diferentes que indicam a posição dos planos atômicos na estrutura. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto que o arranjo de átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas destes picos. A referida técnica é realizada em um equipamento chamado de difratômetro, onde obtém-se um registro gráfico dos sinais proveniente das reflexões originadas dos detectores eletrônicos de radiação, obtendo-se as características estruturais dos materiais e as fases [55].

A difração, nas redes cristalinas, é regida segundo a Lei de Bragg [55]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1)$$

onde:

n é a ordem da difração;

d é a distância interplanar;

$2d\sin\theta$ é a diferença de caminho óptico;

θ é o ângulo de incidência;

λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Através dos picos obtidos no DRX, é possível determinar também o valor médio dos domínios cristalográficos, através da Equação de Sherrer [56]:

$$D_{hkl} = \lambda K / \beta \cos\theta \quad (2)$$

onde:

D_{hkl} = valor médio dos domínios cristalográficos.

λ = o comprimento da radiação eletromagnética (1,5418 Å);

K = constante de forma do cristalito, sendo normalmente atribuído o valor de 0,9;

β = largura a meia altura do pico com maior intensidade;

θ = ângulo de difração no plano cristalino.

A presente caracterização foi realizada, com amostras em forma de pó, no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da Universidade Federal do Rio Grande, utilizando um equipamento D8 ADVANCE BRUKER, operando a uma voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, tubo de cobre (Cu), comprimento de onda (λ) 1,5418 Å, com varredura na faixa de $2\theta = 10^\circ$ a 90° e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura nos permite observar a morfologia, constituição e distribuição das fases presentes; inclusões e trincas; discordâncias e maclas; espessura e profundidade de camadas superficiais. O princípio de funcionamento consiste em, através de passagem de corrente elétrica, aquecer um filamento, que por efeito termiônico acaba gerando um feixe de elétrons, que por sua vez tem seu percurso e diâmetro corrigidos por um conjunto de lentes eletromagnéticas até atingir a amostra, que previamente deve ser recoberta por uma substância condutora, geralmente composta por ouro ou carbono. O feixe de elétrons interage com os átomos presentes na superfície da amostra e como resultado desta interação, acabam gerando sinais diferentes, os quais são captados pelos detectores e analisados. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e elétrons retroespalhados [57].

Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos refletindo assim a topografia da superfície. Os elétrons retroespalhados fornecem além de uma imagem topográfica, uma imagem de composição química (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra [57]).

A presente caracterização foi realizada, com amostras em forma de pó, no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da Universidade Federal do Rio Grande, utilizando um equipamento JSM-6610LVD8 JEOL, com filamento de Tungstênio, metalização em Ouro e operando a uma voltagem de 15 kV.

3.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta visível

A radiação eletromagnética é dividida em intervalos de ondas de acordo com sua frequência, denominados espectros eletromagnéticos, que vão desde as ondas de menor frequência (ondas de rádio) até as de maior frequência (raios gama). A espectroscopia de absorção UV-Vis, como qualquer técnica de espectroscopia, estuda a interação da luz com a matéria, porém em um espectro pré-definido, na região ultravioleta e visível [58].

O princípio de funcionamento se atém na absorção de luz pela amostra, identificando assim seus grupos funcionais. Como resultado da absorção de energia os átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia (estado fundamental) para um estado de energia mais alta (estado excitado), processo este que é quantizado. A determinação de quanta luz é absorvida pela amostra é descrita pela lei de Lambert-Beer, (Equação 2), que mostra a relação entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0), e a intensidade da luz saindo da solução (I) [58].

$$\text{Log } (I_0 / I) = A = \epsilon bc \quad (3)$$

onde:

A = absorbância;

ϵ = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção;

c = concentração do material absorvedor;

l = espessura da amostra através da qual a luz passa.

Através desta técnica, o *band gap* óptico foi estimado usando a equação de Wood e Tauc [59]:

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^n / h\nu, \quad (4)$$

onde:

A = constante de proporcionalidade;

h = constante de Planck;

ν = frequência da luz;

E_g = energia de *band gap*;

α = coeficiente de absorção próxima à borda de absorção;

n = valor relacionado ao tipo de transição.

Rearranjando a equação (3), temos:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (5)$$

Igualando $(h\nu\alpha)^{1/n}$ a zero, temos que $h\nu = E_g$, e então o *band gap* pode ser obtida plotando um gráfico com os eixos $(\alpha h\nu)^2 \times (h\nu)$ e pela extrapolação de uma reta perpendicular à curva, até a intersecção do eixo de abscissas [59].

As amostras de NaNbO_3 , em forma de pó, foram caracterizadas no Laboratório de Óptica José Arana Varela, sito no Campus Capão, do grupo de pesquisa CCAF da UFPEL, utilizando um espectrômetro UV-Vis HR2000 + OCEAN OPTICS, na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, utilizando uma esfera de integração IS200-4 THORLABS, para o modo de refletância difusa.

3.4 Análise fotocatalítica

O processo de fotocatalise, das amostras de NaNbO_3 , foi realizado em um reator fotocatalítico, onde a radiação foi proporcionada através de um conjunto de 06 lâmpadas UVC de 15 W cada (TUV, int. Máx. 254 nm, PHILIPS) (Figura 10). A reação fotocatalítica foi realizada com 50 mg de pó disperso em 100 mL de solução RhB (5 mg.L^{-1}), sob agitação magnética à temperatura ambiente, em uma célula de vidro, que foi agitada pela primeira vez no escuro para alcançar o equilíbrio entre adsorção e dessorção

A cada 30 minutos era coletado 3 mL da solução para posteriormente ser analisada a variação na concentração de RhB, que foi registrada usando um espectrofotômetro UV-Vis SP200 UV BEL PHOTONICS medindo a absorvância do pico principal próximo a 554 nm.



Figura 10 - Reator fotocatalítico.
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Por fim, a eficiência de fotodegradação das amostras foi analisada utilizando a equação 3 [10].

$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (6)$$

onde:

η = eficiência de fotodegradação;

C_0 = concentração da solução;

C_t = concentração da solução no tempo coletado.

A presente análise foi realizada no Laboratório do grupo de pesquisa CCAF da UFPEL, sito no Campus Anglo.

4 Resultados

4.1 Análise termogravimétrica

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) obtidas são mostradas na Figura 11. Através da curva DTA é possível observar um pico endotérmico acentuado na faixa de temperatura entre 200°C e 250°C, correspondendo a maior perda de massa da curva TGA, sendo esta atividade atribuída a desidratação do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3,5,9,24,32]. Essa redução na massa foi relatada sendo de aproximadamente 5%, o que é compatível com o valor encontrado, e a perda de massa anterior a essa atividade é atribuída a perda de água adsorvida superficialmente pelos nanofios de Hexaniobato de sódio [3,5,9,24,32]. Após o pico endotérmico, também é possível observar um pico exotérmico bem definido na curva DTA, entre 300°C e 350°C, indicando a temperatura que ocorre a formação da fase do NaNbO_3 .

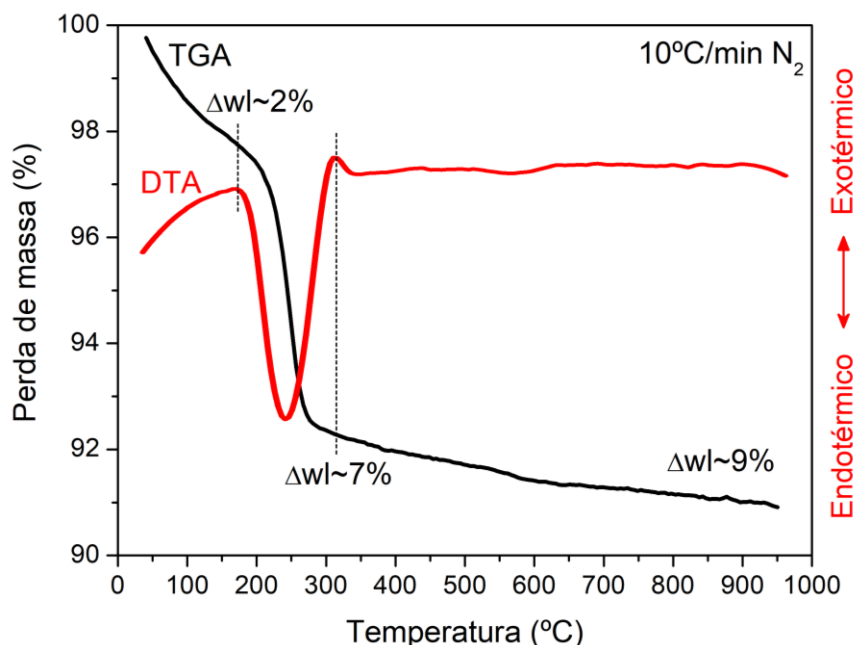


Figura 11 - Curvas TGA-DTA da amostra como preparada.
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

4.2 Difração de Raios-X

A Figura 12 mostra os padrões de DRX da estrutura como preparada e em diferentes temperaturas de calcinação. De acordo com os espectros é possível observar a formação do NaNbO_3 entre as temperaturas de 300°C e 350°C , faixa de temperatura compatível com a obtida na curva DTA. Os picos encontrados a partir de 350°C permaneceram semelhantes até 800°C , podendo ser indexados na fase cristalina identificada como ortorrômbica, grupo espacial *Pbma*, com os seguintes parâmetros de rede: $a=5,5679 \text{ \AA}$, $b=15,5156 \text{ \AA}$, $c=5,5029 \text{ \AA}$ (ficha JCPDS 89-8957). Com os picos obtidos após a formação da fase do NaNbO_3 também foi possível obter o valor médio dos domínios cristalográficos, calculados de acordo com a equação de Scherrer, no plano 141, que apresentaram valores de 19,28 nm, 25,94 nm e 25,99 nm para as temperaturas de calcinação de 350°C , 700°C e 800°C , respectivamente, indicando assim um aumento na ordem e periodicidade mais efetiva na medida que a temperatura se eleva. Os picos observados na amostra como preparada e a 300°C sugerem a estrutura relatada como $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ encontrada antes da formação da fase do NaNbO_3 . [3,5,9,24,32].

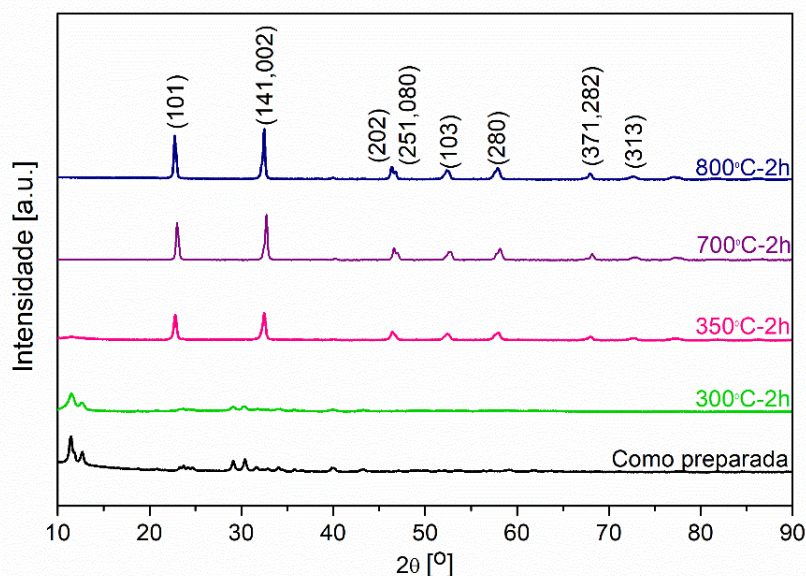


Figura 12 - DRX da amostra como preparada e em diferentes temperaturas de calcinação.
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias da amostra preparada e nas diferentes temperaturas de calcinação são mostradas na Figura 13. É possível observar que a amostra como preparada tem a forma de nanofios, compatível com a morfologia relatada do $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3,5,9,24,32]. Após o processo de calcinação, nas diferentes temperaturas, ocorre uma pequena aglomeração das partículas, porém a morfologia dos nanofios é preservada.

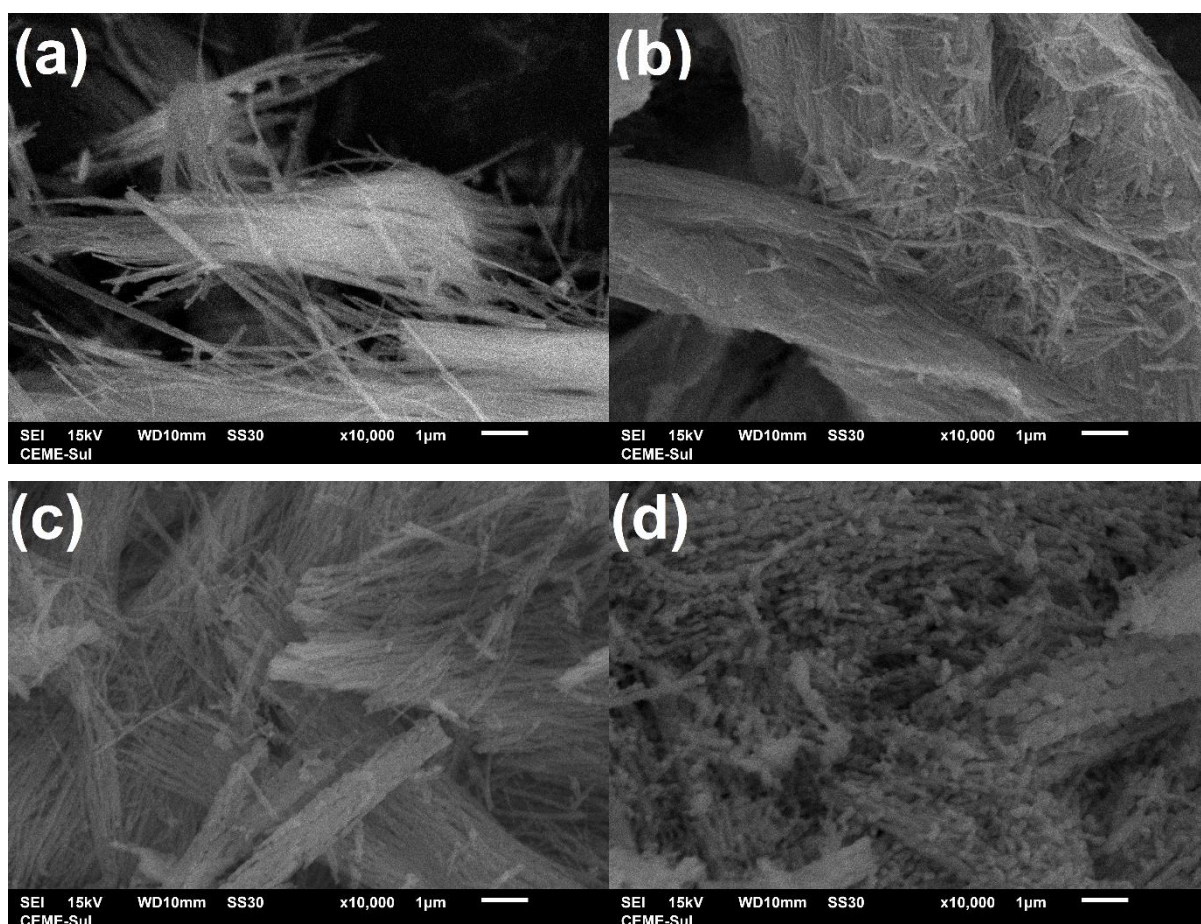


Figura 13 - Micrografias das amostras com ampliação de x10000: (a) como preparada, (b) 350°C, (c) 700°C e (d) 800°C.

4.4 Espectroscopia na região do ultravioleta visível

A Figura 14 mostra os valores de *band gap* óptico calculados. Esses valores foram determinados com índices apropriados para semicondutores com intervalo de banda indireto, como é o caso da Perovskita estudada no presente trabalho [6,9].

Na medida que a temperatura de calcinação se eleva, podemos observar um aumento no valor do *band gap*, apresentando valores de ~3,35 eV, ~3,51 eV e ~3,60 eV, para as temperaturas de 350°C, 700°C e 800°C, respectivamente. Isso ocorre porque, quanto mais ordenada é a estrutura, como mostra o cálculo dos domínios cristalográficos, as bandas são melhores delimitadas, tornando mais definida a superposição das funções de onda dos átomos.

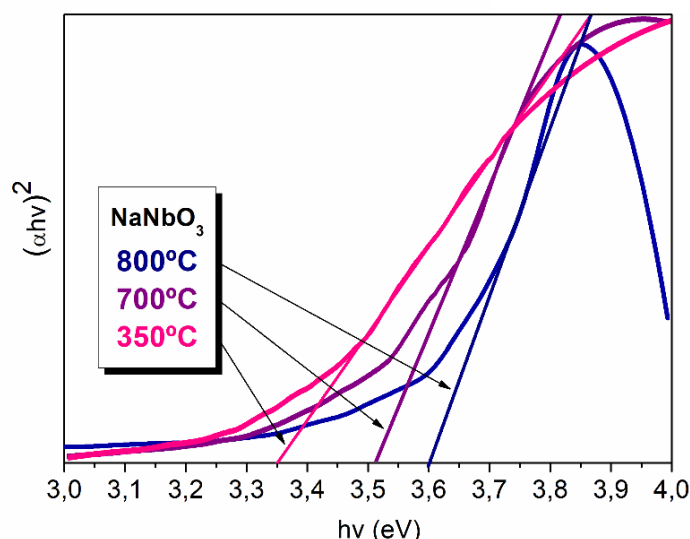


Figura 14 - Intervalo de banda das amostras de NaNbO₃.
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

4.5 Análise fotocatalítica

A Figura 15 apresenta as taxas de degradação da RhB, sob irradiação, como descrito nos procedimentos experimentais. Através da curva do corante, na ausência do semicondutor, podemos observar que o mesmo possui uma baixa auto-degradação, determinando assim a contribuição ativa da Perovskita no processo de fotodegradação. Pode-se observar também que a eficiência da fotodegradação

aumenta com a utilização das amostras com maior temperatura de calcinação, apresentando eficiência de degradação de ~63,49%, ~85,90% e ~99,21%, para as temperaturas de 350°C, 700°C e 800°C, respectivamente.

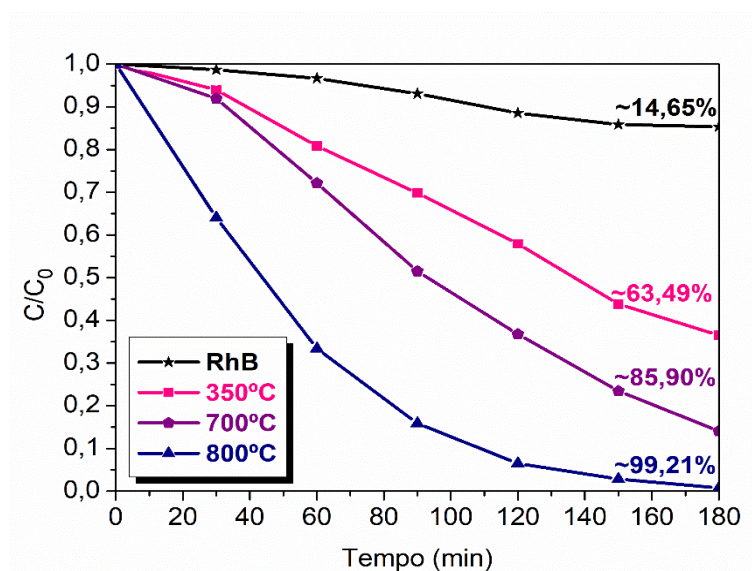


Figura 15 - Desempenho fotocatalítico das amostras de NaNbO₃.
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Sabe-se que o tratamento térmico faz com que haja um crescimento de grão, resultando em uma redução de área superficial, o que acaba por reduzir a atividade fotocatalítica, uma vez que a reação fotocatalítica ocorre na superfície do fotocatalisador [5]. Porém, um outro fator importante para a eficiência de um fotocatalisador é a cristalinidade, pois quanto mais cristalina a rede, mais reduzida é a taxa de recombinação fotoelétrica e, portanto, melhor é seu desempenho fotocatalítico [5]. Sabe-se também que o tamanho da partícula influencia na atividade fotocatalítica, pois quanto menor é a partícula menor é a distância de transferência do transportador foto gerado para a superfície [14] e também porque a partícula acaba tendo alta relação superfície/volume e estrutura cineticamente desejável [14].

Como citado anteriormente, e apesar de poucos estudos, foi demonstrado que o NaNbO₃ na forma de nanofios possui atividade fotocatalítica superior, sendo isto atribuído a sua unidimensionalidade em nanoescala, maior cristalinidade e aspecto anisotrópico [5,9]. Logo, nas amostras aqui estudadas, a cristalinidade teve papel fundamental no desempenho fotocatalítico.

5 Conclusão

No respectivo trabalho, demonstramos que foi possível obter nanofios de NaNbO_3 , utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas seguido de tratamento térmico, de uma forma simples, com baixas temperaturas e em menor tempo do que relatado na literatura.

Também foi demonstrado que, na medida que se eleva a temperatura do tratamento térmico, não ocorreu transformação de fase, sendo mantida a fase ortorrômbica em todas as temperaturas aplicadas. Ademais, pode-se observar que a elevação de temperatura de calcinação aumentou o grau de cristalinidade das amostras e também os valores de *band gap* óptico. No entanto, esse aumento na cristalinidade permitiu melhor desempenho fotocatalítico, resultando em altas taxas de fotodegradação do RhB, um corante amplamente utilizado nas indústrias.

6 Sugestões para trabalhos futuros

Possuindo o conhecimento do processo de formação do NaNbO_3 na forma de nanofios, sugere-se para trabalhos futuros:

- ✓ Variar tempo e temperatura no processo de síntese, a fim de otimizá-la;
- ✓ Analisar a utilização de diferentes precursores de Sódio;
- ✓ Estudar métodos para produzir nanofios mais uniformes;
- ✓ Estudar diferentes métodos de deposição de filmes com o material;
- ✓ Analisar a aplicação do material como semicondutor em células solares;
- ✓ Analisar a aplicação do material como agente bloqueador em células solares sensibilizadas por corante;
- ✓ Analisar a eficiência fotocatalítica do material através da degradação de diversos corantes;
- ✓ Analisar a eficiência fotocatalítica do material através da produção de Hidrogênio;
- ✓ Otimizar resultados obtidos executando dopagem com outros elementos.

Referências

- [1] CHAO, L.; HOU, Y.; ZHENG, M.; YUE, Y.; ZHU, M. Macroscopic ferroelectricity and piezoelectricity in nanostructured NaNbO_3 ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 110, n. 12, p. 122901–122904, mar. 2017.
- [2] KORUZA, J.; GROSZEWICZ, P.; BREITZKE, H.; BUNTKOWSKY, G.; ROJAC, T.; MALIC, B. Grain-size-induced ferroelectricity in NaNbO_3 . *Acta Materialia*, v. 126, p. 77–85, mar. 2017.
- [3] KE, T.-Y.; CHEN, H.-A.; SHEU, H.-S.; YEH, J.-W.; LIN, H.-N.; LEE, C.-Y.; CHIU, Hsin-Tien. Sodium niobate nanowire and its piezoelectricity. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 24, p. 8827-8831, mai. 2008.
- [4] LI, G.; YANG, N.; WANG, W.; ZHANG, W. F. Synthesis, photophysical and photocatalytic properties of N-doped sodium niobate sensitized by carbon nitride. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 33, p. 14829-14833, jul. 2009.
- [5] SHI, H.; LI, X.; WANG, D.; YUAN, Y.; ZOU, Z.; YE, J. NaNbO_3 nanostructures: facile synthesis, characterization, and their photocatalytic properties. *Catalysis Letters*, v. 132, n. 1-2, p. 205-212, jul. 2009.
- [6] LI, P.; OUYANG, S.; XI, G.; KAKO, T.; YE, J. 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 . *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n.14, p. 7621-7628, mar. 2012.
- [7] LI, X.; LI, G.; WU, S.; CHEN, X.; ZHANG, W. Preparation and photocatalytic properties of platelike NaNbO_3 based photocatalysts. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 75, n. 4, p. 491-494, abr. 2014.
- [8] FRESNO, F.; JANA, P.; REÑONES, P.; CORONADO, J.; SERRANO, D.; PEÑA O'SHEA, V. CO_2 reduction over NaNbO_3 and NaTaO_3 perovskite photocatalysts. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 16, n. 1, p. 17–23, ago. 2017.

- [9] 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 H₂ evolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, p. 25898-25907, out. 2017.
- [10] FENG, Y.; WANG, Z.; YANG, Y.; WU, X.; GONG, X.; LIU, Y.; LI, Y.; CAO, Z.; WANG, C.; TONG, X. Chemical-bonds-conjugated Ag₂SO₃/NaNbO₃ hybrids as efficient photocatalysts: In-situ fabrication, characterization and degradation of rhodamine B and methyl orange. *NANO: Brief Reports and Reviews*, v. 13, n. 7, p. 18500760-185007609, jul. 2018.
- [11] NAWAZ, M.; ALMOFTY, S. A.; QURESHI, F. Preparation, formation mechanism, photocatalytic, cytotoxicity and antioxidant activity of sodium niobate nanocubes. *PLoS ONE*, v. 13, n. 9, set. 2018.
- [12] WEN, P.; YAO, F.; HU, D.; GUO, J.; LAN, Y.; WANG, C.; KONG, X.; FENG, Q. Changes in cell parameters and improvement in photocatalytic activity of KNbO₃ and NaNbO₃ crystals via polarization. *Materials and Design*, v. 158, p. 5-18, nov. 2018.
- [13] QIAO, Y.; MENG, X.; ZHANG, Z. A new insight into the enhanced visible light-induced photocatalytic activity of NaNbO₃/Bi₂WO₆ type-II heterostructure photocatalysts. *Applied Surface Science*, v. 470, p. 645-657, mar. 2019.
- [14] FAROOQ, U.; PHUL, R.; ALSHEHRI, S.; AHMED, J.; AHMAD, T. Electrocatalytic and enhanced photocatalytic applications of sodium niobate nanoparticles developed by citrate precursor route. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 1-17, mar. 2019.
- [15] HAMILTON, A.; O'DONNELL, S.; ZOELLNER, B.; SULLIVAN, I.; MAGGARD, P. Flux-mediated synthesis and photocatalytic activity of NaNbO₃ particles. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 103, n. 1, p. 454-464, ago. 2019.
- [16] YANG, F.; ZHANG, Q.; ZHANG, L.; CAO, M.; LIU, Q.; DAI, W.-L. Facile synthesis of highly efficient Pt/N-rGO/N-NaNbO₃ nanorods toward photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 257, art. 117901, nov. 2019.

[17] POZDNYAKOVA, I.; NAVROTSKY, A.; SHILKINA, L.; REZNITCHENKO, L. Thermodynamic and structural properties of sodium lithium niobate solid solutions. *Journal of Materials Science*, v. 85, n. 2, p. 379-384, dez. 2004.

[18] FRITSCH, D. Electronic and optical properties of sodium niobate: a density functional theory study. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2018, p. 1-9, mar. 2018.

[19] WANG, Q.; SANG, D.; JIAO, H.; LIU, C.; WANG, W.; HAN, Y.; MA, Y.; GAO, C. Ionic transport and dielectric properties in NaNbO_3 under high pressure. *Applied physics letters*, v. 111, p. 1529031-1529034, out. 2017.

[20] RAEVSKAYA, S.; MALITSKAYA, M.; CHOU, C.-C.; LUTOKHIN, A.; RAEVSKI, I.; TITOV, V. Dielectric and pyroelectric properties of sodium niobate ceramics containing inclusions of ferroelectric Q phase. *Physica Status Solidi*, v. 216, n. 22, p. 18009721-18009725, set. 2019.

[21] WANG, S.; WU, Z.; CHEN, J.; MA, J.; YING, J.; CUI, S.; YU, S.; HU, Y.; ZHAO, J.; JIA, Y. Lead-free sodium niobate nanowires with strong piezo-catalysis for dye wastewater degradation. *Ceramics International*, v. 45, p. 11703-11708, jun. 2019.

[22] SARANAYA, K.; RAJA, S.; SUBHASREE, R. S.; GNANAMANI, A.; DAS, S.; RAJENDRAN, N. Fabrication of nanoporous sodium niobate coating on 316L SS for orthopaedics. *Ceramics International*, v. 43, n. 15, p. 11569-11579, out. 2017.

[23] SONG, H.; MA, W. Hydrothermal synthesis of submicron NaNbO_3 powders. *Ceramics International*, v. 37, n. 3, p. 877-882, abr. 2011.

[24] YU, A.; QIAN, J.; LIU, L.; PAN, H.; ZHOU, X. Surface sprouting growth of $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanowires and fabrication of NaNbO_3 nanostructures with controlled morphologies. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 8, p. 3490-3496, fev. 2012.

[25] LI, W.; XIA, X.; ZENG, J.; ZHENG, L.; LI, G. Significant differences in NaNbO_3 ceramics fabricated using Nb_2O_5 precursors with various crystal structures. *Ceramics International*, v. 46, n. 3, p. 3759-3766, fev. 2020.

- [26] CHAIYO, N.; MUANGHLUA, R.; NIEMCHAROEN, S.; BOONCHOM, B.; VITTAYAKORN, N. Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO_3) powders. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 5, p. 2445-2449, fev. 2011.
- [27] CAMARGO, E. R.; POPA, M.; AKIHANA, M. Sodium niobate (NaNbO_3) powders synthesized by a wet-chemical method using a water-soluble malic acid complex. *Chemistry of Materials*, v. 14, n. 5, p. 2365-2368, mai. 2002.
- [28] YUN, J.-Y.; JEON, J.-H.; KANG, S.-J. L. Synthesis of sodium niobate powders by mechanochemical processing. *Materials Transactions*, v. 49, n. 9, p. 2166-2168, set. 2008.
- [29] ALI, R.; OVENS, J.; STAROSTA, K.; GATES, B. Novel defect-fluorite pyrochlore sodium niobate nanoparticles: solution-phase synthesis and radiation tolerance analysis. *Nanoscale*, v. 11, p. 5489-5498, mar. 2019.
- [30] BARBOSA-SILVA, R.; SILVA, J.; ROCHA, U.; JACINTO, C.; ARAÚJO, C. Second-order nonlinearity of NaNbO_3 nanocrystals with orthorhombic crystalline structure. *Journal of Luminescence*, v. 211, p. 121-126, jul. 2019.
- [31] LEITE, E.; NOBRE, M. A. L.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Particle growth during calcination of polycation oxides synthesized by the polymeric precursors method. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 80, n. 10, p. 2649-2657, jan. 2005.
- [32] PAULA, A. J.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of structurally and morphologically controlled sodium niobates by using niobic acid as a precursor. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2008, n. 8, p. 1300-1308, mar. 2008.
- [33] LÓPEZ-JUÁREZ, R.; CASTAÑEDA-GUZMÁN, R.; VILLAFUERTE-CASTREJÓN, M. E. Fast synthesis of NaNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ by microwave hydrothermal method. *Ceramics International*, v. 40, n. 9, p. 14757-14764, nov. 2014.

[34] TEIXEIRA, G.; CIOLA, L. A.; SAKAMOTO, W. K.; ZAGHETE, M. A. Perovskite-Based Messtructures and Related Composites-Influence Exerted by Morphology and Interface. *Ferroelectric Materials-Synthesis and Characterization*, v. 1, p. 59-83, jul. 2015.

[35] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas. Brasília: DNPM, 2017. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuariomineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_metalicos2017>. Acesso em: 27 jul. 2020.

[36] ALMEIDA, G.; BARROS, J.; MONTEIRO, R. Nióbio: o elemento do século XXI. *Coleção Química no Cotidiano*, v. 14. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2019.

[37] CBMM. Nióbio. Disponível em < <https://cbmm.com/pt/niobio>>. Acesso em: 27 jul. 2020.

[38] SEER, H. J.; DE MORAES, L. C. Nióbio. Disponível em < <https://cbmm.com/pt/niobio>>. Acesso em: 27 jul. 2020.

[39] GIORGI, G.; YAMASHITA, K. Organic-inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances. *Journal Materials Chemistry A*, v. 3, n. 17, p. 8981-8991, mai. 2015.

[40] LI, H.; YAN, Y.; WANG, G.; LI, Q.; GU, Y.; HUANG, J. Hydrothermal solvothermal synthesis potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics assisted with microwave. *Journal of Materials Science: Materials in electronics*, v. 29, p. 746-752, out. 2017.

[41] CROSS, L. E. Ferroelectricity: The Early Years. *Ferroelectricity Newsletter*, v. 2, p. 5 -9, 1994.

[42] MATTHIAS, B. T. New ferroelectric crystal. *Physical Review*, v. 75, p. 1771, jun. 1949.

[43] VOUSDEN, P. The structure of ferroelectric sodium niobate at room temperature. *Acta Crystallographica*, v. 4, p. 545- 551, nov. 1951.

[44] MEGAW, H. D. The seven phases of sodium niobate. *Ferroelectrics*, v. 7, n. 1, p. 87-89, set. 1973.

[45] MEHTA, A.; NAVROTSKY, A.; KUMADA, N.; KINOMURA, N. Structural transitions in LiNbO_3 and NaNbO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 102, n. 1, p. 213-225, jan. 1993.

[46] REZNITCHENKO, A.; TURIK, A. V.; KUZNETSOVA, E. M.; SAKHNENKO, V. P. Piezoelectricity in NaNbO_3 ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 17, p. 3875- 3881, 2001.

[47] YUZYUK, Y. I.; SIMON, P.; GAGARINA, E.; HENNET, L.; THIAUDIÈRE, D.; TORGASHEV, V. I.; RAEVSKAYA, S. I.; RAEVSKII, I. P.; REZNITCHENKO, L. A.; SAUVAJOL, J. L. Modulated phases in NaNbO_3 : Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, p. 4977-4990, ago. 2005.

[48] KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powder. *Material Research Bulletin*, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, dez. 1992.

[49] ÜCKER, C. L.; GULARTE, L. T.; FERNANDES, C. D.; GOETZKE, V.; MOREIRA, E. C.; RAUBACH, C. W.; MOREIRA, M. L.; CAVA, S. S. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, n. 4, p. 1884-1892, abr. 2019.

[50] GULARTE, L. T.; FERNANDES, C. D.; MOREIRA, M. L.; RAUBACH, C. W.; JARDIM, P. L. G.; CAVA, S. S. In situ microwave-assisted deposition of CoS counter electrode for dye sensitized solar cells. *Solar Energy*, vol. 198, n. 1, p. 658-664, mar. 2020.

[51] BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. *Energy*, v. 97, n. 15, p. 306-338, fev. 2016.

[52] GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties-a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 186, p. 97-126, jun. 2016.

[53] TEIXEIRA, I. F.; QUIROZ, J.; HOMSIB, M. S.; CAMARGO, P. H. C. An overview of the photocatalytic H₂ evolution by semiconductor-based materials for nonspecialists. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 31, n. 2, p. 211-229, jan. 2020.

[54] IONASHIRO, M.; *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial*. Giz Editorial: São Paulo, 2005.

[55] CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. John Wiley & Sons, Inc., 2012.

[56] CULLITY, B.D.; *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley publishing company INC. USA, 2 ed, 555 p, 1978.

[57] DEDAVID, B.; GOMES, C; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

[58] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 3 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1979.

[59] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.