



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISAS E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ALTO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO E
PIEZOCATALÍTICO DE $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,025$) NA
DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**

WANISON ANDRÉ GIL PESSOA JÚNIOR

Doutorado

MANAUS/AM

2025

WANISON ANDRÉ GIL PESSOA JÚNIOR

**ALTO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO E
PIEZOCATALÍTICO DE $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,025$) NA
DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas exigida para o título de Doutor em Química, com ênfase na Linha de Pesquisa em Química de Materiais e Interfaces.

PROF. DR. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO
Orientador

PROF. DR. FRANCISCO XAVIER NOBRE
Coorientador

MANAUS/AM

2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P475a Pessoa Júnior, Wanison André Gil
Alto desempenho fotocatalítico e piezocatalítico de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (0 x 0,025) na degradação de poluentes orgânicos persistentes / Wanison André Gil Pessoa Júnior. - 2025.
169 f. : il., color. ; 31 cm.

Orientador(a): Paulo Rogério da Costa Couceiro.
Coorientador(a): Francisco Xavier Nobre.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Química, Manaus, 2025.

1. catálise. 2. corante. 3. nitrofenol. 4. niobato. 5. dopagem. I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa. II. Nobre, Francisco Xavier. III. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título



Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

ALTO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO E PIEZOCATALÍTICO DE $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,025$) NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

WANISON ANDRÉ GIL PESSOA JÚNIOR

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Aprovada em 19 de novembro de 2025.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **PAULO ROGERIO DA COSTA COUCEIRO**
Data: 01/12/2025 17:00:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PROF. DR. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO (PPGQ/UFAM)
PRESIDENTE/ORIENTADOR

Documento assinado digitalmente
 **JOSE MILTON ELIAS DE MATOS**
Data: 01/12/2025 17:39:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PROF. DR. JOSÉ MILTON ELIAS DE MATOS (UFPI)
MEMBRO EXTERNO

Documento assinado digitalmente
 **LUIS JEFFERSON DA SILVA**
Data: 02/12/2025 11:14:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PROF. DR. LUÍS JEFFERSON DA SILVA (IFAP)
MEMBRO EXTERNO

Documento assinado digitalmente
 **LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA**
Data: 02/12/2025 11:25:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PROF. DR. LUIZ KLÉBER CARVALHO DE SOUZA (PPGQ/UFAM)
MEMBRO INTERNO

Documento assinado digitalmente
 **WALTER RICARDO BRITO**
Data: 03/12/2025 02:20:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PROF. DR. WALTER RICARDO BRITO (PPGQ/UFAM)
MEMBRO INTERNO

Dedico esta tese a minha
querida Mãe, Sônia, e ao meu
querido Pai que está no céu,
Wanison André (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Wanison (*in memoriam*) e Sônia, irmãos, Fernando e Israel, vó Maria Gil, tias Socorro, Sandra, Neca e Valéria, à minha família e à Ingrity, por me manterem nos eixos e sempre estarem ao meu lado.

Ao meu orientador, Professor Dr. Paulo Couceiro pela orientação e oportunidade.

Ao meu coorientador e amigo, Professor Dr. Francisco Xavier Nobre por ser uma inspiração/exemplo para todos que o cercam.

Aos Professores Dr. Leandro Pocrifka, Yurimiler Ruiz e José Milton de Matos, pelas contribuições realizadas no Exame de qualificação.

Aos Professores Dr. Luiz Kleber, Walter Brito, Luiz Jefferson e José Milton de Matos, pelas contribuições realizadas na defesa da tese.

Ao Laboratório de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, particularmente, ao Prof. Dr. Laécio Cavalcante pelas análises de UV-Vis DRS.

À Central Analítica do IFAM-CMC, na pessoa da Dra Jaqueline de Araújo Bezerra pela análise de DRX.

Ao Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas – CMABio UEA, pelas análises de MEV e MET, assim como aos técnicos Jander Matos e Jéssica Araújo, pela realização das análises.

Ao Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho LABIV pela análise de Raman.

Ao Departamento de Química da UFMG pelas análises de BET.

À Central do Instituto de Física de São Carlos – USP pelas análises de XPS, na pessoa do Prof. Valmor Mastelaro.

Ao Instituto de Física do Noroeste Argentino da Universidade Nacional de Tucumán e ao Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) pela oportunidade e pelo acolhimento no intercâmbio realizado na Argentina por dois meses, em especial aos professores: Oscar Marin-Ramirez, Myshuko Alvarez, Hernán Esquivel, Ricardo César, David Comedi, Nadia Vega, Monica Tirado, e Victoria Flexer, e aos colegas Nelson, Daniel e Gastón, na qual foi possível realizar as análises de fotoluminescência e Raman dos NLs puros. Aqui também destaco o meu agradecimento ao prof. Yurimiler Ruiz pelo apoio incondicional nesse período.

Ao IFAM, nobre instituição de ensino, pesquisa e desenvolvimento do qual tenho orgulho de servir, por ter permitido o meu afastamento para qualificação profissional, em especial ao Polo de Inovação – inova, na qual sou lotado.

Ao Grupo de Recursos Energéticos e Nanomateriais – Green e aos colegas e amigos: Mateus, Thaisa, Alyne, prof. Fábio, Fagner, Daniel Pais, Marcos, Sophie, Gleicy e Mitsuo por participarem dessa jornada, sempre me apoiando e dando forças para superar esse obstáculo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – Fapeam por conceder o recurso financeiro para a mobilidade científica internacional por meio do edital nº 015/2023 – PROMOB.

Por fim, à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo fomento dessa pesquisa por meio de bolsa.

*“Naquela mesa ele sentava sempre
E me dizia sempre o que é viver melhor
Naquela mesa ele contava histórias
Que hoje na memória eu guardo e sei de cor
Naquela mesa ele juntava gente
E contava contente o que fez de manhã
E nos seus olhos era tanto brilho
Que mais que seu filho
Eu fiquei seu fã.”*

Nelson Gonçalves e Raphael Rabello

RESUMO

Neste estudo, relatamos pela primeira vez o alto desempenho fotocatalítico de niobato de lítio – LiNbO_3 (NL), obtido com sucesso pelo método de Pechini modificado, variando as temperaturas de calcinação entre 500 °C (LiNb500) e 800 °C (LiNb800), frente ao corante Rodamina B (RhB) sob luz UV simulada. Além disso, o NL dopado com íons cobre, $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,025$ mol) foi utilizado como piezocatalisador na redução do p-nitrofenol (PNF) em p-aminofenol (PAF). Os materiais produzidos foram caracterizados por análise termogravimétrica/derivada (TG/DTG), difração de raios X (DRX) e refinamento de Rietveld, espectroscopia Raman, UV-Vis por reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoluminescência (FL), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), e a área superficial por BET. Com base nos resultados, confirmou-se que a influência do tratamento térmico leva à obtenção de uma fase pura de LiNbO_3 para LiNb500 . Em temperaturas iguais ou superiores a 600 °C, foram observadas fases secundárias minoritárias de LiNb_3O_8 (2,82% a 4,20%). Assim como a dopagem pelos íons cobre levou à formação da fase minoritária de CuNb_2O_6 (3,11% a 5,29%) em amostras com $x \geq 0,005$. A análise XPS de LiNbO_3 revelou que dentre todas as amostras, o LiNb600 possui a maior porcentagem de íons Nb^{4+} do que Nb^{5+} , além de vacâncias de oxigênio na superfície dos nanocristais, proporcionando melhorias no desempenho fotocatalítico. Nesse caso, promoveu a descoloração de 100% do RhB ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) após 60 min de tempo de exposição sob luz UVc, cujos radicais superóxidos e buracos atuaram como principais espécies envolvidas na descoloração do corante RhB. Além disso, o catalisador obteve eficiência > 91%, após os cinco ciclos consecutivos de 90 min no teste de reuso. Ademais, os polimorfos de NL exibem um desempenho sinérgico e promissor na fotodegradação de poluentes orgânicos persistentes. Na reação de redução do PNF em PAF, os resultados indicaram que o NL puro não foi capaz de reduzir o PNF, e que a dopagem foi essencial no processo, diante disso, a amostra $x = 0,025$ apresentou melhor eficiência, e foi capaz de reduzir completamente o PNF ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) em 4 min, com $t_{1/2} = 0,05$ min. Os ensaios dos capturadores radicalares revelaram que as principais espécies oxidativas atuando na redução do PNF foram os elétrons. Por fim, o piezocatalisador $x = 0,025$ apresentou ~ 93% de eficiência após 4 ciclos de reuso, após 10 min de reação, sendo, portanto, considerado um catalisador inovador e promissor na reação investigada.

Palavras-chave: catálise, corante, nitrofenol, niobato, dopagem.

ABSTRACT

In this study, we report for the first time that a high photocatalytic performance of LiNbO_3 was successfully obtained using a modified Pechini method, varying the calcination temperatures between 500 °C (LiNb500) and 800 °C (LiNb800), against the Rhodamine B (RhB) dye under simulated UV light. In addition, Cu-doped LiNbO_3 , $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.025$ mol) was used as a piezocatalyst in the reduction of *p*-nitrophenol (PNF) into *p*-aminophenol (PAF). The produced materials were characterized by thermogravimetric/derivative analysis (TG/DTG), X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement, Raman spectroscopy, UV-Vis by diffuse reflectance, scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence spectroscopy (PL), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and surface area and pore volume by BET. Based on the results, it was confirmed that the influence of heat treatment leads to obtaining a pure phase for LiNb500 . At temperatures equal to or greater than 600 °C, minor secondary phases of LiNb_3O_8 (2.82% to 4.2%) were observed. Furthermore, copper ion doping led to the formation of the minority phase of CuNb_2O_6 (3.11% to 5.29%) in samples with $x \geq 0.005$. The XPS analysis of LiNbO_3 revealed that among all, the LiNb600 sample has the higher percentage of Nb^{4+} species than Nb^{5+} , in addition to oxygen vacancies on the surface of the nanocrystals, providing improvements in photocatalytic performance. In this case, it promoted the discoloration of 100% of RhB ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) after 60 min of exposure time under UVc light, whose superoxide radicals and holes acted as the main species involved in the discoloration of the RhB dye. In addition, the catalyst obtained > 91% efficiency, after five consecutive cycles of 90 min in the reuse test. Moreover, LiNbO_3 polymorphs exhibit a synergistic and promising performance in the photodegradation of persistent organic pollutants. In the reaction of reduction of *p*-nitrophenol into *p*-aminophenol, the results indicated that pure LiNbO_3 was not capable to reduce PNF, and that doping was essential in the process, in this case, $x = 0.025$ sample showed better efficiency, and was able to completely reduce PNF ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) in 4 min, with $t_{1/2} = 0.05$ min. The radical scavenger tests revealed that the main species acting in the reduction of the PNF are electrons. Finally, piezocatalyst showed ~ 93% efficiency after 4 cycles of reuse, in 10 min.

Keywords: catalysis, dye, nitrophenol, niobate, doping

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å – Angstrom

h^+ – Buraco

λ – Comprimento de onda

k_{app} – Constante de velocidade aparente de reação

D_{hkl} – Tamanho de cristalito

e^- – Elétron

eV – Elétron volt

$HO^\bullet$ – Radical hidroxila

$O_2^{\bullet-}$ – Radical superóxido

$t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

AO – Oxalato de amônio

BC – Banda de condução

BET – método de Brunauer-Emmett-Teller para calcular a área superficial

BJH – método de Barrett, Joyner, and Halenda para calcular volume e área de poro

BQ – Benzoquinona

BV – Banda de valência

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

$CuNb_2O_6$ – Niobato de cobre

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DQO – demanda química de oxigênio

DRX – Difração de raios X

Dye – Corante na língua inglesa

E_{BC} – Potencial da banda de condução

E_{BV} – Potencial da banda de valência

FL - Fotoluminescência

ICSD – Base de dados de estruturas cristalinas

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

IVTF - Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier

LED/LEDs - Diodo(s) emissor(es) de luz

$\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ – Niobatos de lítio dopados com cobre

Li_2CO_3 – Carbonato de lítio

LiNbO_3 – Niobato de lítio

LiNb_3O_8 – Fase minoritária de niobato de lítio

LiNb500 – Niobato de lítio sintetizado utilizando a temperatura de calcinação 500°C

LiNb600 – Niobato de lítio sintetizado utilizando a temperatura de calcinação 600°C

LiNb700 – Niobato de lítio sintetizado utilizando a temperatura de calcinação 700°C

LiNb800 – Niobato de lítio sintetizado utilizando a temperatura de calcinação 800°C

NaBH_4 – Borohidreto de sódio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ – Miligramas por litro

min – Minutos

$\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ – Mililitros por litro

NC – Niobato de cobre

NL – Niobato de lítio

ONU – Organização das Nações Unidas

PAF – *p*-aminofenol

PNF – *p*-nitrofenol

POA – Processo oxidativo avançado

POP – Poluente Orgânico Persistente

PPN – Precursor Polimérico de Nióbio

Raman – Espectroscopia de espalhamento Raman

RhB – Rodamina B

TB – Álcool terc-butílico

t-BuOH – Álcool terc-butílico

UVc – Luz ultravioleta C

UV-Vis – Espectroscopia Ultravioleta-Visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

Lista de Figuras

Figura 1.1. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – Agenda 2030 (ONU, 2025).	28
Figura 1.2. Dados importantes sobre a indústria têxtil no Brasil. Adaptado de ABIT (2024).	31
Figura 1.3. Comparação dos despejos de corantes pelas diferentes indústrias. Adaptado de Velusamy <i>et al.</i> (2021).....	35
Figura 1.4. Estrutura química do <i>p</i> -nitrofenol. Fonte: Autoria própria, 2025.	38
Figura 1.5. Síntese do paracetamol a partir da acetilação do <i>p</i> -aminofenol. Adaptado de Baptistella 2003.....	41
Figura 1.6. Reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol em <i>p</i> -aminofenol por meio da reação com o NaBH ₄ . Adaptado de Zhao (2015).	42
Figura 1.7. Representação do mecanismo de Langmuir- Hinshelwood para reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol em <i>p</i> -aminofenol catalisada por nanopartículas de ouro. (Zhao <i>et al.</i> , 2015).	43
Figura 1.8. Mecanismo básico de fotocatalise heterogênea na degradação da rodamina B.	45
Figura 1.9. Representação das bandas de energia e <i>bandgap</i> para os materiais condutores, semicondutores e isolantes. Adaptado de Xie <i>et al.</i> (2020).....	46
Figura 1.10. Estrutura da célula unitária ideal das perovskitas. (ZHAO <i>et al.</i> , 2014).....	47
Figura 1.11. Estrutura cristalina do LiNbO ₃ : a) vista a partir do eixo c e b) clusters de [LiO ₆] e [NbO ₆] modeladas a partir do cartão ICSD nº 61118, com auxílio do <i>software</i> VESTA, versão 3.5.8 para Windows.....	48
Figura 1.12. Trabalhos publicados com o termo <i>lithium niobate</i> na base de dados <i>Science direct</i> no desde 2000, até janeiro de 2024.	49
Figura 1.13. Reações envolvidas no método de Pechini. Adaptado de Dimesso (2016). ...	54
Figura 1.14. Trabalhos publicados com o termo <i>Pechini method</i> na base de dados <i>Science direct</i> desde 2000, até janeiro de 2024.....	55
Figura 2.1. Representação esquemática do processo de síntese das amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800.....	60
Figura 2.2. Padrões de DRX para os cristais de NL puros em diferentes temperaturas de calcinação, variando entre 500 e 800 °C, e para os cartões ICSD nº 61118 do LiNbO ₃ e nº 31930 para o LiNb ₃ O ₈	65

Figura 2.3. Gráficos do refinamento estrutural de Rietveld para (a) LiNb500, (b) LiNb600, (c) LiNb6700, e (d) LiNb800.	67
Figura 2.4. Espectro vibracional Raman para (a) as amostras experimentais de LiNb500, LiNb600, LiNb6700, e LiNb800, e (b) os reportados por Repelin <i>et al.</i> (1999) e Irzhak <i>et al.</i> (2022).	70
Figura 2.5. (a) UV-vis por reflectância difusa para todas as amostras; <i>bandgap</i> óptico- E_{gap} de b) LiNb500, c) LiNb600, d) LiNb700, e e) LiNb800, e (f) posição de energia para BV e BC de todas as amostras.	74
Figura 2.6.(a) espectro survey XPS e espectro de alta resolução de (b) Nb 3d, (c) O1s, (d) Li 4s, e Nb 4s, para LiNb500, LiNb600, LiNb700, e LiNb800.	79
Figura 2.7. Deconvolução do espectro de alta resolução de (a-d) Nb 3d, (e-h) O1s, (i-l) Li 1s e Nb 4s para LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800.	80
Figura 2.8. Espectros de a) FL dos NLs, e os deconvoluídos para b) LiNb500, c) LiNb600, d) LiNb700, e) LiNb800, e f) diagrama de cromaticidade CIE 1931 das amostras sintetizadas.	81
Figura 2.9. Imagens de MEV e os espectros de EDX de (a e b) LiNb500, (c e d) LiNb600, (e e f) LiNb700, e (g e h) LiNb800.	84
Figura 2.10. Imagens de MET das amostras (a e b) LiNb500, (c e d) LiNb600, (e e f) LiNb700, e (g e h) LiNb800.	86
Figura 2.11. Isotermas de fisiosorção N_2 para as amostras (a) LiNb500, (b) LiNb600, (c) LiNb700, e (d) LiNb800.	87
Figura 2.12. Resultados fotocatalíticos de UV-Vis para os NL puros: a) LiNb500, b) LiNb600, c) LiNb700 e d) LiNb800; e) gráfico C/C_0 vs tempo (min) e f) ajuste linear para a reação cinética de primeiro grau em função do tempo (min).	89
Figura 2.13. Performance fotocatalítica de LiNb600 na descoloração da solução do corante RhB em diferentes pH iniciais e a linearização dos dados para obtenção da constante de velocidade k_{app}	93
Figura 2.14. Performance fotocatalítica de LiNb600 sob (a) diferentes dosagens de catalisador e (b) diferentes concentrações iniciais de corante RhB.	94
Figura 2.15. Performance fotocatalítica de LiNb600, na presença de (a) capturadores radiculares, (b) redução da porcentagem de cada radical na descolorização do corante RhB; porcentagem de descolorização na presença de (c) cátions e (d) ânions comuns em sistemas	

de tratamento de água residual; e (e) representação esquemática do mecanismo proposto para degradação da molécula de RhB pelos radicais.	97
Figura 2.16. (a) Reuso da amostra LiNb600 em cinco experimentos fotocatalíticos consecutivos e (b) DRX da amostra antes e após o quinto ciclo.....	100
Figura 3.1. Representação esquemática do processo de síntese das amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,025$ mol.....	110
Figura 3.2. Gráfico UV-Vis característico do PNF, PAF e do íon nitrofenolato.	114
Figura 3.3. DRX das amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,025$ mol e do padrão de difração de LiNbO_3 e CuNb_2O_6 , cartão ICSD nº 61118 e nº 81046, respectivamente.	115
Figura 3.4. Gráficos do refinamento estrutural de Rietveld para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e). $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$	117
Figura 3.5. a) Gráfico de Williamson-Hall e b) correlação entre tamanho de cristalito e microdeformação dos $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ sintetizados.	120
Figura 3.6. Espectro vibracional Raman para as amostras experimentais $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,025$ mol)	121
Figura 3.7. (a) UV-vis por reflectância difusa para todas as amostras; <i>bandgap</i> óptico- E_{gap} de (b) $x = 0$; (c) $x = 0,005$; (d) $x = 0,010$; (e) $x = 0,015$; (f). $x = 0,020$; (g) $x = 0,025$; e (h) posição de energia para BV e BC de todas as amostras.	125
Figura 3.8.(a) espectro survey XPS e espectro de alta resolução de (b) Nb 3d, (c) Li 4s e Nb 4s, (d) O 1s, (e) Cu 2p e (f) C 1s para as amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$	126
Figura 3.9. Deconvolução do espectro de alta resolução de Nb 3d para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$	129
Figura 3.10. Deconvolução do espectro de alta resolução de Li 1s e Nb 4s para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$	130
Figura 3.11. Deconvolução do espectro de alta resolução de O 1s para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$	131
Figura 3.12. Deconvolução do espectro de alta resolução de Cu 2p para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$	132
Figura 3.13. Espectros de FL dos $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$	133
Figura 3.14. Espectros de FL deconvoluídos dos $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$	134

Figura 3.15. Imagens de MEV dos $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$	136
Figura 3.16. Isotermas de fisiosorção N_2 para as amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; (f) $x = 0,025$ e análise textural das amostras de NL: g) Volume de poros vs diâmetro de poros e (h) Área de poros vs diâmetro de poros.....	138
Figura 3.17. Resultados piezocatalíticos de UV-Vis para os $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$	139
Figura 3.18. Gráfico C/C_0 vs tempo (min) e f) ajuste linear para a reação cinética de primeiro grau em função do tempo (min).	140
Figura 3.19. Resultados piezocatalíticos de UV-Vis da amostra $x = 0,025$, nas seguintes condições: (a) ensaio de equilíbrio de adsorção, (b) reação sem o NaBH_4 , (c) reação sem o catalisador, e (d) gráfico C/C_0 dessas reações.	142
Figura 3.20. Performance piezocatalítica de $x = 0,025$ sob diferentes concentrações iniciais de PNF.	144
Figura 3.21. Performance piezocatalítica de $x = 0,025$ sob diferentes dosagens de catalisador.	144
Figura 3.22. (a) Gráfico C/C_0 do catalisador $x = 0,025$ na presença de capturadores radiculares, (b) redução da porcentagem de cada radical na degradação do PNF, e gráfico UV-Vis das reações de cada capturador, sendo (c) AA, (d) AO, (e) BQ e (f) $t\text{-BuOH}$	146
Figura 3.23. Representação esquemática da proposta de mecanismo para redução de PNF em PAF.	147
Figura 3.24. a) Resultado da porcentagem de redução de PNF em PAF, utilizando o catalisador $x = 0,025$, realizada no estudo do reuso por 4 ciclos. b) DRX do catalisador antes e após os ciclos.	148

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Efeitos dos poluentes orgânicos no meio ambiente. Adaptado de Ghaffar <i>et al.</i> (2023).....	27
Tabela 1.2. Parâmetros estabelecidos pela Resolução 430/2011 do CONAMA para lançamento em corpos hídricos.	30
Tabela 1.3. Poluentes produzidos por etapa do processo produtivo em tecidos de algodão. Adaptado de Holkar <i>et al.</i> (2016).....	32
Tabela 1.4. Características físico-químicas dos efluentes têxteis.	33
Tabela 1.5. Propriedades características da Rodamina B (RhB).....	37
Tabela 1.6. Principais características do <i>p</i> -nitrofenol.	39
Tabela 1.7. Principais características do <i>p</i> -aminofenol.	40
Tabela 1.8. Catalisadores de LiNbO ₃ com diferentes dopantes e suas aplicações.....	51
Tabela 2.1. Resultados do refinamento estrutural de Rietveld, contendo os dados dos cristais, tamanho de cristalito, parâmetros estatísticos para as amostras sintetizadas nesse trabalho e os padrões de LiNbO ₃ e LiNb ₃ O ₈ , cartões ICSD n° 61118 e n° 31930, respectivamente...	69
Tabela 2.2. Comparação dos valores de E _{gap} (eV) obtidos neste trabalho com a literatura.	75
Tabela 2.3. Área superficial pelo método BET e volume e tamanho de poro pelo método BJH.....	88
Tabela 2.4. Valores % de descoloração da RhB nos tempos de 20; 40 e 60 min de exposição, constante de velocidade (k _{app}) e o tempo de meia-vida (t _{1/2}) das fotocatalises realizadas, utilizando os NL sintetizados.	91
Tabela 3.1. Resultados do refinamento estrutural de Rietveld, contendo os dados dos cristais, tamanho de cristalito, parâmetros estatísticos para as amostras sintetizadas nesse trabalho e os padrões de LiNbO ₃ e CuNb ₂ O ₆ , cartões ICSD n° 61118 e n° 81046, respectivamente.	118
Tabela 3.2. Área superficial pelo método BET e volume e tamanho de poro pelo método BJH.....	137
Tabela 3.3. Valores % de redução de PNF em PAF nos tempos de 1; 2,5 e 4 min de piezocatálise, constante de velocidade (k _{app}) e o tempo de meia-vida (t _{1/2}) dos experimentos realizados	141

Sumário

INTRODUÇÃO GERAL	21
OBJETIVOS	24
□ Objetivo Geral	24
□ Objetivos Específicos	24
1. CAPÍTULO 1: Revisão da literatura	25
1.1. Impactos ambientais – corpos hídricos	26
1.2. Indústria têxtil	30
1.3. Corantes	34
1.3.1. Rodamina B (RhB)	36
1.4. Compostos fenólicos e nitrofenóis	37
1.4.1. <i>p</i>-nitrofenol (PNF)	38
1.4.2. Métodos empregados na remediação do <i>p</i>-nitrofenol em meio aquoso	40
1.5. Fotocatálise heterogênea	44
1.6. Niobato de Lítio – LiNbO₃ (NL).....	47
1.6.1. Propriedades fotocatalíticas do niobato de lítio (LiNbO₃) e dopagem.....	49
1.7. Método de síntese por Pechini	52
2. CAPÍTULO 2: Síntese Sol-gel modificada de LiNbO₃: refinamento Rietveld, morfologia, propriedades ópticas e alto desempenho fotocatalítico frente ao corante rodamina B.....	56
2.1. Introdução	57
2.2. Materiais e métodos	59
2.2.1. Materiais	59
2.2.2. Síntese do catalisador LiNbO₃.....	60
2.2.3. Caracterização das nanopartículas de LiNbO₃	61
2.2.3.1. Análise termogravimétrica.....	61
2.2.3.2. Análise de difração de raios X (DRX)	61

2.2.3.3. Espectroscopia vibracional Raman	61
2.2.3.4. Bandgap óptico por espectroscopia UV-Vis de refletância difusa	62
2.2.3.5. Fotoluminescência (FL)	62
2.2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
2.2.3.7. Adsorção/Dessorção de N ₂	62
2.2.3.8. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	63
2.2.3.9. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)	63
2.2.3.10. Performance fotocatalítica – LiNbO ₃	63
2.3. Resultados e Discussão	64
2.4. Conclusões	101
Material Suplementar – Capítulo 2	102
3. CAPÍTULO 3: Redução piezocatalítica de <i>p</i> -nitrofenol em <i>p</i> -aminofenol utilizando Li _{1-x} Cu _x NbO ₃ sintetizado pelo método de Pechini modificado	106
3.1. Introdução	107
3.2. Materiais e métodos	109
3.2.1. Materiais	109
3.2.2. Síntese dos catalisadores Li _{1-x} Cu _x NbO ₃	110
3.2.3. Caracterização das nanopartículas de Li _{1-x} Cu _x NbO ₃	111
3.2.3.1. Análise de difração de raios-X (DRX)	111
3.2.3.2. Espectroscopia vibracional Raman	111
3.2.3.3. Bandgap óptico por espectroscopia UV-Vis de refletância difusa	112
3.2.3.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	112
3.2.3.5. Fotoluminescência (FL)	112
3.2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	112
3.2.3.7. Adsorção/Dessorção de N ₂	112
3.2.4. Performance piezocatalítica de Li _{1-x} Cu _x NbO ₃ na redução do PNF em PAF	113

3.3. Resultados e discussão	114
3.4. Conclusão.....	148
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	150
REFERÊNCIAS	151

INTRODUÇÃO GERAL

Os poluentes persistentes orgânicos (POP) – classe de compostos que incluem os nitroaromáticos e os corantes têxteis - são contaminantes facilmente encontrados em diversos efluentes industriais, especialmente os farmacêuticos e têxteis. De acordo com a literatura (Kumar *et al.*, 2020), existem cerca de 65 mil poluentes nitroaromáticos gerados por diferentes indústrias químicas, os quais também são utilizados como matérias-primas na produção de pesticidas, fármacos, plásticos etc. Adicionalmente, existem atualmente mais de 10 mil tipos diferentes de corantes sintéticos no mundo (Srivastav *et al.*, 2024).

Esses materiais, especialmente o *p*-nitrofenol (PNF), e a rodamina B (RhB), comprometem a saúde de animais e humanos, causando, principalmente, doenças associadas a problemas renais, hepáticos e desordem no sistema linfático e nervoso, assim como riscos ao meio ambiente em razão de sua toxicidade o que compromete a permanência, desenvolvimento e a reprodução de plantas e organismos aquáticos (Sun *et al.*, 2019).

Devido ao potencial risco de poluição às vidas aquáticas, estudos com o intuito de degradar esses compostos, recuperar ou removê-los do meio aquoso têm sido frequentemente reportado no meio científico, tendo o apoio de iniciativas governamentais para a conservação e manutenção dos cursos e recursos hídricos.

Um dos métodos mais promissores dentre os atualmente disponíveis, são os Processos Oxidativos Avançados, destacando-se a fotocatalise e a piezocatalise, pois requerem de condições brandas e isentas de solventes, de menor custo associado e operação em condições ambiente, concordando com as premissas de química verde e os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU) para a agenda 2030 (Das; Dhar, 2021; ONU, 2025).

Portanto, a fotocatalise é um processo químico que utiliza luz natural ou artificial na presença de um semicondutor inorgânico, nanopartículas metálicas ou metal-orgânicos, para promover a oxidação ou redução de espécies em meio aquoso. Além disso, essas reações, quando se utilizam de materiais que possuem absorção de luz na região do espectro visível da luz solar, ou seja, comprimento de onda maior que 400 nm, apresentam como vantagem: usar uma fonte de energia abundante e inesgotável (Wang *et al.*, 2021), tornando a sua aplicação promissora.

Hernández-Gordillo *et al.* (2013) obtiveram uma boa atividade fotocatalítica na redução de PNF em *p*-aminofenol (PAF) utilizando nanofibras de CdS na região do

Ultravioleta. Khan *et al.* (2017) alcançaram aproximadamente 100% de conversão utilizando 15 mg de nanopartículas de CdS em 10 min, tendo como fonte luminosa a luz solar artificial, ou seja, região do espectro visível. Enquanto Lal *et al.* (2023) apresentaram em seus resultados 95% de eficiência na degradação do corante RhB ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) nas seguintes condições otimizadas: pH = 2; $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de catalisador, e 70 min de tratamento fotocatalítico sob radiação ultravioleta.

Do mesmo modo, os materiais piezoelétricos apresentam capacidade de gerar eletricidade quando submetidos a deformação mecânica causada por forças mecânicas externas. Quando isso ocorre, são facilmente polarizados, promovendo a excitação de elétrons (e^-) e a formação de buracos (h^+) que por meio de reações redox degradam os poluentes orgânicos sem a necessidade de fotoexcitação. Esses materiais podem ser polarizados por meio da energia vibracional natural, presente em qualquer lugar, a qualquer momento, ou por meio do ultrassom (Qi *et al.*, 2024).

Como catalisador, o escolhido nesse estudo foi o niobato de lítio (NL - LiNbO_3) puro e o dopado com íons cobre. O NL é um material semicondutor, multifuncional, resistente à corrosão, não tóxico, biocompatível e com diversas aplicações tecnológicas, tais como: optoeletrônica, dispositivos acústicos, sensores piezoelétricos, lasers e catálise (Chen *et al.*, 2021b). Já o cobre foi escolhido por seu conhecido desempenho em processos oxidativos e a sua capacidade de modificar as propriedades ópticas, morfológicas e/ou estruturais do material hospedeiro, culminando em melhorias das propriedades catalíticas (Hashemzadeh; Gaffarinejad; Rahimi, 2015; Souto *et al.*, 2016; Doan *et al.*, 2024; Ben Ali *et al.*, 2025).

O processo de síntese escolhido foi o de precursores poliméricos – Pechini modificado. O método de Pechini é um processo simples, de baixo custo, que garante a homogeneidade em nível molecular dos materiais sintetizados, ou seja, a proporção correta de Li/Nb. Além de ser capaz de produzir o pó de LiNbO_3 puro, isento de impurezas ou polimorfo (Kakihana, 1996; Yerlikaya *et al.*, 2016).

Vale ressaltar ainda a abundância do nióbio no Brasil, que concentra cerca de 98% de reservas ativas do mundo e 93% do mercado mundial, ou seja, se faz promissor as inovações relacionadas as aplicações do Nb para fins de valorização econômica e diversificação tecnológica, tendo em vista que é um mineral estratégico para os interesses econômicos nacionais (Siqueira-Gay; Sánchez, 2020).

Mediante o exposto, a presente tese visa investigar as propriedades fotocatalíticas dos niobatos de lítio puros, visando à degradação de poluentes orgânicos persistentes, nesse caso, o corante rodamina B (RhB). Assim como avaliar as aplicações piezocatalíticas dos niobatos de lítio dopados com cobre - $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ nas seguintes proporções: $0 \leq x \leq 0,025$ mol, utilizando como reação modelo a redução do PNF em PAF, neste caso, sintetizados pelo método dos precursores poliméricos – Pechini.

Desse modo, a presente tese encontra-se estruturada em 3 capítulos, assim como a Introdução Geral e as Considerações Finais:

O Capítulo 1: Revisão Bibliográfica tem o intuito de expor um panorama dos impactos ambientais gerados pelos POPs, em especial o PNF e o corante RhB, dos métodos de remediação dos efluentes industriais têxteis, e o uso do LiNbO_3 em catalisadores utilizando o método de Pechini como síntese.

O Capítulo 2: “Síntese Sol-gel modificada de LiNbO_3 : refinamento Rietveld, morfologia, propriedades ópticas e alto desempenho fotocatalítico frente ao corante rodamina B”, corresponde ao artigo publicado na revista *Sustainable Materials and Technologies*, com fator de impacto 9.2, sob o título: “*Modified Sol-gel synthesis of LiNbO_3 : Rietveld refinement, morphology, optical properties and high photocatalytic performance over RhB dye*”, 2025, vol. 46, e01668, doi: 10.1016/j.susmat.2025.e01668, e teve como objetivos: investigar a temperatura de calcinação na síntese dos niobatos de lítio puros (NL) utilizando o método dos precursores poliméricos – Pechini, e sua aplicação em fotocatalise, na descoloração da RhB.

Por fim, o Capítulo 3: Redução piezocatalítica de *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol utilizando $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ sintetizado pelo método de Pechini modificado tem como intuito investigar o processo de dopagem substitucional do niobato de lítio pela adição de íons cobre, variando as percentagens de 0 a 2,5% (mol/mol), também preparados pelo método de Pechini modificado. Assim como, avaliar o potencial piezocatalítico das amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ na redução da molécula de *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol.

OBJETIVOS

• Objetivo Geral

Sintetizar o niobato de lítio puro e dopado com íons cobre – $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ pelo método de Pechini, para aplicação na descoloração da rodamina B sob radiação ultravioleta simulada e na redução do *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol por meio da piezocatálise.

• Objetivos Específicos

- ✓ Investigar a temperatura de calcinação na síntese dos niobatos de lítio puros (NL) utilizando o método dos precursores poliméricos – Pechini;
- ✓ Avaliar o potencial fotocatalítico do NL, empregando o corante rodamina B como molécula modelo.
- ✓ Estudar o processo de dopagem do niobato de lítio pelos íons cobre (Cu^{2+}) – $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$, variando as percentagens de 0 a 2,5% mols, preparados pelo método de Pechini.
- ✓ Caracterizar os NL puros e os $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ sintetizados por análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios-X (DRX) e refinamento Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura com a espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET); fotoluminescência (FL), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), e área superficial e volumes de poros por BET.
- ✓ Avaliar o potencial piezocatalítico das amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ na redução da molécula de *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol.

1. CAPÍTULO 1: Revisão da literatura

Este capítulo teve como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre o panorama geral dos impactos ambientais causados por dois tipos de poluentes orgânicos persistentes, os corantes e os compostos nitrofenólicos, especialmente a Rodamina B e o *p*-nitrofenol. Além de expor a importância da utilização de métodos que sejam sustentáveis e de baixo custo para remediação desses compostos em meio aquoso, tais como a fotocatalise. E por fim, abranger estudos que investigaram a utilização do LiNbO_3 e uso de dopantes como catalisadores, e que foram sintetizados por meio do método de síntese por Pechini.

1.1. Impactos ambientais – corpos hídricos

Na última década, a comunidade científica tem demonstrado grande preocupação quanto ao elevado número de contaminantes despejados nos corpos hídricos, que podem afetar: a saúde humana, o ecossistema aquático e o meio ambiente, como: os poluentes orgânicos, inorgânicos, patógenos, metais potencialmente tóxicos, corantes, microrganismos, pesticidas, fertilizantes, ácidos orgânicos, e os compostos fenólicos (Singh *et al.*, 2018)

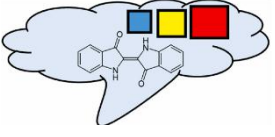
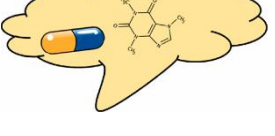
Um dos fatores para o aumento da poluição pode ser atribuído a migração da população rural para os grandes centros urbanos, cujas cidades se tornaram adensadas e carentes de processos eficientes para atender a demanda de serviços públicos, entre eles, o saneamento, gerando assim efluentes contendo compostos com elevado potencial poluidor (Yu *et al.*, 2023).

Porém, a principal fonte de poluentes nos corpos aquáticos são os descartes inadequados dos diferentes tipos de resíduos sólidos (lodos) provenientes dos tratamentos de água realizados nas indústrias de: couro, pigmentos, têxtil, automobilística, agricultura, metalúrgicas, petroquímicas, civil, as atividades agroindustriais, dentre outros (Singh; Raj; Bhattacharya, 2023).

Estão presentes nos lodos industriais tanto poluentes orgânicos quanto inorgânicos. Os poluentes orgânicos são estáveis na natureza, ou seja, podem ser carreados por longas distâncias com possibilidade de depositar-se em diferentes partes do percurso, o que contribui para o aumento da toxicidade em diferentes níveis do ecossistema. A exposição aos contaminantes orgânicos pode causar diversas enfermidades aos animais e seres humanos como câncer, má-formação do feto, diabetes, doenças cardíacas etc (Ghaffar *et al.*, 2023). A Tabela 1.1 mostra os vários efeitos dos poluentes orgânicos no meio ambiente e em organismos vivos.

González *et al.* (2024) estudaram a presença de poluentes orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos a partir da urina proveniente dos povos de comunidades ribeirinhas do Rio Tapajós e Amazonas, onde o resultado revelou que 100% das amostras analisadas continham a presença dos metabólitos do naftaleno, 1-hidroxi-naftaleno e 2-hidroxi-naftaleno, com níveis mais altos para o benzilparabeno, neste caso, $17.3 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$. O estudo mostrou ainda que as pessoas que vivem nessas comunidades estão sujeitas ao efeito cancerígeno devido à exposição ao benzo(a)pireno.

Tabela 1.1. Efeitos dos poluentes orgânicos no meio ambiente. Adaptado de Ghaffar *et al.* (2023)

Poluentes Orgânicos		Efeitos dos POPs no meio ambiente/organismos vivos	
Hidrocarbonetos	di (2-etilhexil) ftalato (DEHP)		
	dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD)	Carcinogênico, disruptor	
	dibenzofuranos policlorados (PCDF)	endócrino, desenvolvimento no	
	hidrocarboneto policíclico aromático (HPA)	sistema dos organismos	
	bifenilos policlorados (PCB)	aquáticos	
Corantes	Azo	Deficiência na fotossíntese em	
	antraquinona	ecossistemas aquáticos, liberam substâncias tóxicas para os organismos aquáticos e causam eutrofização	
Pesticidas e herbicidas	endossulfam	Bioacumulação e	
	diazinon	biomagnificação, perigo ao ecossistema, deterioração da	
	triadimefon	qualidade da água e risco à saúde humana	
Farmacêuticos	diclofenaco	É absorvido por outros	
	carbamazepina	contaminantes, risco ao meio ambiente e água consumida pelos	
	ibuprofeno	humanos	

A inquietação quanto à escassez de águas doces e potáveis, isentas de contaminantes, reforçou a necessidade de um debate mundial acarretando o surgimento de políticas públicas realizadas pelos chefes de Estado e líderes de governo internacionais. A Organização das Nações Unidas (ONU) por meio da Declaração Universal dos Direitos da Água de 1992, estipulou em seu art. 6 ° que: a água é um bem que não deve ser desperdiçada, nem poluída, nem envenenada e sua utilização deve ser feita com consciência e discernimento para evitar o esgotamento ou deterioração da qualidade das reservas atualmente disponíveis” (ONU, 1992).

Além disso, a ONU estabeleceu como meta 6, água potável e saneamento (Figura 1.1), dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030 no Brasil, que visa, dentre outros, proteger o meio ambiente e o clima para garantir a paz e prosperidade das pessoas. Para atingir esse objetivo foram tratados planos que envolvem o melhoramento da qualidade da água, redução da poluição, minimização da liberação de produtos químicos e

materiais perigosos, redução das águas residuais não tratadas, aumento da reciclagem e a restauração de ecossistemas relacionados com a água (montanhas, florestas, rios, aquíferos etc.) (ONU, 2025).



Figura 1.1. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – Agenda 2030 (ONU, 2025).

No Brasil, a lei 12.305 de 2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos buscando reconhecer esse resíduo como um bem econômico de valor social, gerador de trabalho e renda por meio da reutilização e reciclagem. Além de promover a proteção da saúde pública e da qualidade ambiental. Estipulou que a pesquisa científica e tecnológica e a educação ambiental como instrumentos norteadores do Plano, inclusive exigiu dos órgãos do governo federal, estadual e municipal em fiscalizar os aqueles geradores de resíduos, e se necessário responsabilizando às indústrias que não obedecerem ao estipulado quanto ao tratamento dos resíduos produzidos por si próprios (BRASIL, 2010).

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430/2011 que estabelece as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores dispõe em seu art. 3º sobre a obrigatoriedade do devido tratamento dos efluentes de qualquer fonte poluidora para o seu lançamento diretamente nos corpos hídricos.

A resolução também veda em seu art. 8º o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), substâncias químicas orgânicas à base de carbono que devido ao seu alto nível de toxicidade e alta estabilidade representam um risco para saúde de todas as

espécies animais do planeta, uma vez que estes são capazes de se bioacumular e trafegar nas redes tróficas (cadeia alimentar), e finalmente se infiltrar nos alimentos consumidos pelos seres humanos (Khan *et al.*, 2023a).

A Convenção de Estocolmo (2001) restringiu/proibiu o uso de doze substâncias, dentre as quais a maioria são utilizadas como agrotóxicos, são elas: aldrin, dieldrin, endrin, clordano, toxafeno, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), mirex e dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) (BRASIL, 2005).

Ademais, a resolução constitui os seguintes parâmetros específicos para que os efluentes de qualquer fonte poluidora possam ser lançados diretamente nos corpos receptores (art. 16º):

- a) o pH deve estar entre 5 e 9;
- b) a temperatura não pode ser superior ou igual a 40 °C e a variação da temperatura não deverá exceder 3 °C no limite da zona de mistura;
- c) os materiais sedimentáveis devem apresentar no teste do cone Imhoff o valor de 1 mL·L⁻¹ em 1 hora, e para lagos/lagoas onde não haja ou tenha pouca velocidade de circulação, os materiais devem estar virtualmente ausentes;
- d) o regime de lançamento deve apresentar vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto em casos permitidos pela autoridade competente;
- e) os óleos minerais apresentam limite máximo até 20 mg·L⁻¹, e os óleos vegetais e gorduras animais de até 50 mg·L⁻¹;
- f) os materiais flutuantes devem estar ausentes;
- g) limite de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20 °C) deve apresentar eficiência mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

Em relação aos padrões de lançamento de efluentes, a Tabela 1.2 mostra os parâmetros estipulados pela norma em se tratando tanto de parâmetros inorgânicos quanto os orgânicos. Vale ressaltar o valor de 0,5 mg·L⁻¹ para os fenóis totais aplicados para substâncias que reajam com a 4-aminoantipirina (BRASIL, 2024).

Tabela 1.2. Parâmetros estabelecidos pela Resolução 430/2011 do CONAMA para lançamento em corpos hídricos.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos (mg·L ⁻¹)	Parâmetros Orgânicos	Valores máximos (mg·L ⁻¹)
Arsênio total	0,5	Benzeno	1,2
Bário total	5,0	Clorofórmio	1,0
Boro total*	5,0	Dicloroetano***	1,0
Cádmio total	0,2	Estireno	0,07
Chumbo total	0,5	Etilbenzeno	0,84
Cianeto total	1,0	Fenóis totais****	0,5
Cianeto livre**	0,2	Tetracloroeto de carbono	1,0
Cobre dissolvido	1,0	Tricloroetano	1,0
Cromo hexavalente	0,1	Tolueno	1,2
Cromo trivalente	1,0	Xileno	1,6
Estanho total	4,0		
Ferro dissolvido	15,0		
Fluoreto total	10,0		
Manganês dissolvido	1,0		
Mercúrio total	0,01		
Níquel total	2,0		
Nitrogênio amoniacal total	20,0		
Prata total	0,1		
Selênio total	0,30		
Sulfeto	1,0		
Zinco total	5,0		

Legenda: *Não se aplica para o lançamento em águas salinas; **Destilável por ácidos fracos; ***Somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans; ****Substâncias que reagem com 4-aminoantipirina.

Nesse cenário, um dos principais poluentes aquáticos é a indústria têxtil por meio do lodo produzido no processo que visa purificar a água para destiná-la corretamente aos corpos hídricos. Estima-se que o lodo produzido no tratamento de água por essa indústria corresponde a 20% de toda produção mundial de águas residuais. Outro fator alarmante é que aproximadamente 1,84 bilhões de toneladas de lodos provenientes dessa indústria são descartados sem nenhum tipo de tratamento, a cada ano (Khan *et al.*, 2022).

1.2. Indústria têxtil

A indústria têxtil representa um papel importante na economia de qualquer país. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), esse ramo possui um

faturamento de R\$ 190 bilhões no Brasil, com produção de vestuário, meias e acessórios, linhas para o lar e artigos técnicos de 8,1 bilhões de toneladas. Além de gerar cerca de 8 milhões de trabalhos diretos e indiretos, sendo 16,75% desse total de empregos formais. A Figura 1.2 exibe dados coletados pela ABIT sobre a indústria têxtil no Brasil no ano de 2022. (ABIT, 2024).



Figura 1.2. Dados importantes sobre a indústria têxtil no Brasil. Adaptado de ABIT (2024).

O objetivo da indústria têxtil é transformar fibras em fios, por meio de diferentes processos, os fios em tecidos e por fim os tecidos em peças de vestuário, roupa de cama, mesa e banho, ou até mesmo em artigos para aplicações específicas como airbags, cintos de segurança, equipamentos de segurança como jalecos, luvas etc. As fibras usadas podem ser naturais, como o algodão, lã ou amianto ou sintéticos/artificiais, tendo como os principais: elastano, poliamida e poliéster (Shah *et al.*, 2022).

A indústria têxtil quanto ao tipo de processo pode ser classificada em dois grupos: a que não utiliza água (seco), chamada de fiação que se inicia com o manuseio das fibras, sendo transformadas em fios/tecidos por meio de tares, depois segue para a tecelagem plana e finalmente o acabamento. E a segunda que utiliza água no seu processo, também chamada de beneficiamento via úmida, que compreende as seguintes etapas: engomagem e desengomagem, lavagem, mercerização, alcalinização, purga, alvejamento químico e tingimento (Khan *et al.*, 2023b).

O segundo processo gera uma grande quantidade de resíduos chamados de lodos ou águas residuais, que podem ocasionar diversos problemas ambientais, pois utilizam em sua

maioria vários produtos químicos, e possuem em sua composição substâncias tóxicas, como metais potencialmente tóxicos, poluentes orgânicos, corantes, derivados fenólicos etc. A Tabela 1.3 detalha alguns poluentes que podem estar presentes nas seguintes etapas do processo produtivo para tecidos de algodão (Holkar *et al.*, 2016).

Tabela 1.3. Poluentes produzidos por etapa do processo produtivo em tecidos de algodão. Adaptado de Holkar *et al.* (2016).

Etapa do processo produtivo	Poluentes produzidos em cada etapa do processo produtivo têxtil úmido
Desengomagem	Goma, enzimas, amido e ceras
Lavagem	Hidróxido de sódio (NaOH), surfactantes, sabões, gorduras, pectina, óleos, gomas e ceras
Branqueamento	Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂), silicato de sódio (Na ₂ SiO ₃), estabilizadores orgânicos, e álcalis
Tingimento	Corantes, metais, sais, surfactantes, ácidos e álcalis
Estampagem	Corantes, metais, ureia, formaldeído e solventes
Acabamento	Amaciantes, solventes, resinas e ceras

São dois, os principais desafios que os resíduos gerados pela indústria têxtil ocasionam: o primeiro relacionado ao grande volume de água utilizado e o segundo diz respeito à elevada quantidade produzida de resíduo. A indústria têxtil consome 93 bilhões de metros cúbicos anualmente, o que corresponde a 10% da utilização de água no mundo (Cong *et al.*, 2021). Ademais, o processo para produzir 1 kg de peças fabricadas com fibras de algodão leva de 250 a 350 kg, enquanto, fibras de lã são precisos de 200 a 300 kg e fibras sintéticas de 100 a 200 kg de água (Zhu *et al.*, 2022).

Em relação aos poluentes presentes nos efluentes têxteis, além dos agentes químicos, como nitrogênio, dispersantes, sais, agentes de nivelamento, sais, álcalis e corantes e metais potencialmente tóxicos, outros parâmetros devem ser levados em análise para determinar a contaminação, uma delas é a turbidez que pode indicar a presença de suspensões sólidos, outros são: a cor, a alta concentração de demanda química de oxigênio (DQO) e de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos dissolvidos totais, pH e condutividade (Ramos *et al.*, 2021). Na Tabela 1.4 é possível verificar essas características físico-químicas de diversos efluentes têxteis, inclusive do Brasil.

Tabela 1.4. Características físico-químicas dos efluentes têxteis.

Parâmetros	Valores		
	Brasil ¹	Índia ²	Colômbia ³
pH	5.1 a 11.8	10±1	9.96
DQO mg.L ⁻¹	3222,6	1680±10	865
DBO mg.L ⁻¹	1004,1	-	118
Total de sólidos mg.L ⁻¹	7921,4	3850±50	2464
Turbidez NTU	467,5	135±10	184
Cor	-	Marrom escuro	Preto

Legenda: ¹RAMOS et al. (2021); ²RAI et al. (2023) e ³GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA (2017).

Em virtude dessa grande quantidade de água utilizada por essa indústria, o tratamento desses efluentes e a reciclagem dos lodos se torna obrigatório. Vários processos físicos e químicos têm sido reportados na literatura com o intuito de tratar esse material, como a osmose reversa, a filtração, a adsorção, a fotocatalise, e a utilização de microorganismos e aplicação na construção civil (Cardoso; Bessegato; Boldrin Zanoni, 2016; Jin *et al.*, 2023).

Raj; Singh e Bhattacharya (2023) obtiveram sucesso no tratamento das águas residuais de uma indústria têxtil na Índia, utilizando como parâmetros de análise a cor e a demanda química de oxigênio (DQO). O processo constou de duas etapas, a primeira incluindo coagulação e floculação e a segunda sedimentação e adsorção. O resíduo foi coletado em uma planta com vazão de 400 L por semana, e tratado com cloreto de ferro (III) – FeCl₃, como coagulante, posteriormente com óxido de grafeno (OG) como adsorvente. em uma etapa posterior. Além disso, o lodo gerado no processo foi reciclado na substituição parcial do cimento, onde a cada 100 L de águas residuais tratadas foi possível substituir 26 kg de cimento com propriedades mecânicas superiores ao convencional.

Os resíduos da indústria têxtil também podem ser remediados pelas microalgas que apresentam propriedades atrativas para o biotratamento das águas residuais devido a sua capacidade de fotossíntese e a de remover metais potencialmente tóxicos como cádmio, mercúrio (Kusuma *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2019), além de poluentes orgânicos como a benzofenona da água (Lee *et al.*, 2020). Em escala laboratorial, as microalgas foram capazes de biodegradar compostos orgânicos como ibuprofeno e cafeína em 95% e 99%, respectivamente, em menos de 10 dias (Matamoros *et al.*, 2016).

A fotocatalise também tem sido amplamente estudada para o tratamento dos efluentes da indústria têxtil. Os principais fotocatalisadores utilizados para essa finalidade

são o óxido de zinco (ZnO) com eficiência maior que 95% de descolorização do corante preto direto 22, e 99,8% de remoção de carbono orgânico total sob radiação Ultravioleta (UV) (Ceretta *et al.*, 2020) e óxido de titânio (TiO₂), puro, e com dopantes, que aprimoraram as propriedades fotocatalíticas, como a heterojunção CuO@TiO₂, que descoloriu 100% do corante azo amarelo ácido 36 sob radiação solar simulada em menos de uma hora (Abu Bakar; Mohd Foad, 2023; Wang *et al.*, 2023), além de bismuto e cobre TiO₂-Bi₂O₃-CuO (Boudraa *et al.*, 2023), cério Ce-TiO₂ etc. (Dey *et al.*, 2023).

No Brasil, Lima *et al.* (2015) utilizou o polímero polipirrol como catalisador heterogêneo para remover a coloração de uma água residual proveniente de uma indústria têxtil em Goiás, Brasil. O catalisador demonstrou alta eficiência de fotodecomposição obtendo mais de 95% de remoção de cor usando luz artificial UV e mais de 98% de fotodecomposição quando aplicada a luz solar simulada, além de reduzir o DQO em 93,6%, de 156.75 para 51.74 mg·L⁻¹. Foram realizados testes de toxicidade utilizando *Artemia salina* que resultaram em 96,7%, indicando assim que os produtos gerados no processo não são tóxicos.

1.3. Corantes

Quando se trata de poluentes produzidos pela indústria têxtil, os corantes surgem como um dos principais poluidores do meio ambiente. A indústria têxtil é responsável por 54% dos descartes de corantes nos corpos aquáticos, obtendo valor maior que todas as outras indústrias, que juntas despejam 46%, divididas em 21% para indústria de tintas, 10% para papel e celulose, 8% para indústria de pintura e curtume e 7% para fabricação de corantes. Esses dados estão dispostos na Figura 1.3. O impacto ambiental negativo é iminente, já que a indústria têxtil utiliza cerca de 10.000 diferentes corantes têxteis com índices de cores variados. Afere-se que a produção mundial de corantes é de aproximadamente 700.000 toneladas anual (Velusamy *et al.*, 2021).

Os corantes têxteis são substâncias com estrutura química que possuem em sua cadeia carbônica um ou dois grupos cromóforos e auxocromos. O primeiro tem a função de dar uma cor específica ao corante, enquanto o segundo intensifica a cor deste com as fibras no arranjo de ligações químicas fortes. Podem ser classificados de acordo com sua estrutura e quanto ao método pelo qual é fixado à fibra têxtil (Guaratini; Zanoni, 2000).

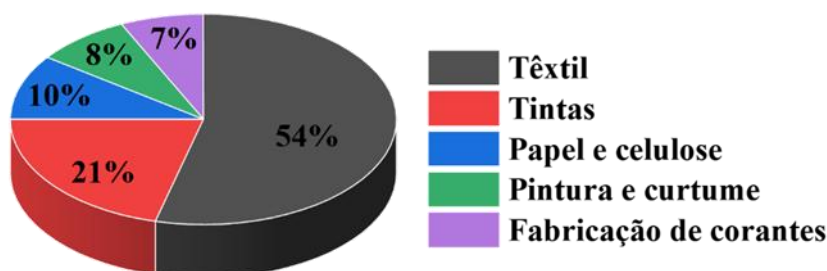


Figura 1.3. Comparação dos despejos de corantes pelas diferentes indústrias. Adaptado de Velusamy *et al.* (2021).

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são: os corantes reativos, os diretos, os azóicos, os ácidos, corantes à cuba, baseados nos índigos, tio-indigóides e antraquinóides, os de enxofre, que se caracterizam por apresentar uma ligação de polissulfetos, os pré-metalizados e os branqueadores. Enquanto os baseados na estrutura química, os principais cromóforos são: azo, azinas, atraquinonas, metino, xanteno, nitro, nitroso entre outros.

Os corantes são utilizados pelos humanos há mais de 1000 anos para diferentes aplicações, utilizando recursos naturais disponíveis, tais como insetos e plantas. Entretanto, esses corantes apresentam desvantagens por dispor de variedade de cores restrita, bem como o tempo de vida limitado frente aos raios solares, ação das chuvas, vento, insetos e microrganismos. Nesse contexto, surgiram os corantes químicos que apresentam alta estabilidade frente à luz solar, água e precipitação, além de rápida e fácil fabricação em massa. Os corantes sintéticos possuem como desvantagem o fato de apenas 47% dos disponíveis atualmente exibirem propriedades biodegradáveis (Tomar *et al.*, 2023).

Desse modo, é de extrema importância que os efluentes contendo os corantes não sejam lançados diretamente nos corpos aquáticos, sem o tratamento adequado. Pois, além de promover danos ambientais como distúrbios na biota aquática, eutrofização, contaminação nos lençóis freáticos, nos solos e nas irrigações de plantações, bioacumulam-se nos animais e plantas que estão na cadeia alimentar humana (Solayman *et al.*, 2023).

1.3.1. Rodamina B (RhB)

A rodamina B (RhB) ou cloreto de 9-(2-carboxifenil-6-dietilamino-3-xantenilideno- dietilamonio) está entre os corantes sintéticos mais utilizados no mundo, é um azo corante orgânico catiônico, altamente solúvel em água e em álcoois, como metanol e etanol, e é fluorescente. Geralmente, são usadas no tingimento de algodão, papel, pedras, couro e até mesmo aplicadas na indústria alimentícia e biológica. O seu uso se destaca também nas indústrias têxteis, de plástico, de tintas em geral, fogos de artifício, biscoitos e canetas (Naboulsi *et al.*, 2023).

A RhB pertence ao grupo dos xantenos, notáveis pelas suas propriedades luminescentes e caracterizados pela presença de aromáticos e radicais aminas em sua estrutura. Por sua vez, a RhB apresenta três anéis aromáticos em arranjo linear e um oxigênio presente no anel central. Um fato interessante é que apesar de se apresentar na forma de cristais verdes, em solução aquosa, exibe cor rosa de tom intenso (Ashraf; Chat; Dar, 2014). A Tabela 1.5 apresenta algumas das principais características da RhB.

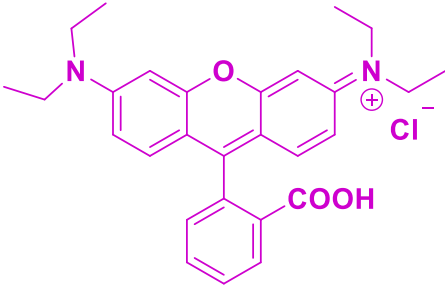
Apesar do seu vasto leque de aplicações industriais, os efluentes contendo a RhB são prejudiciais ao ecossistema porque prejudicam a fotossíntese e a respiração aquática ao impedirem a penetração de luz em águas profundas. Além disso, como apresenta uma alta solubilidade em água, ao ser dissolvido, se torna um poluente orgânico ácido com alta estabilidade, não biodegradável e tóxico (Bazan-Wozniak *et al.*, 2023). Além do mais, a RhB é cancerígena, mutagênica, genotóxica, pode causar problemas respiratórios, doenças neurológicas, e é nociva se ingerida ou em contato com pelo e olhos (Kausar *et al.*, 2021).

Em razão do aumento de efluentes coloridos contendo resíduos da RhB, vários estudos estão sendo realizados visando encontrar métodos alternativos e eficientes na degradação, ou remoção da RhB antes do seu descarte nos corpos hídricos, utilizando esta como corante modelo nas reações. Já foram reportados com sucesso o uso de adsorção e biosorção utilizando nanoadsorventes, métodos biológicos, processos eletroquímicos, troca iônica, filtração utilizando membranas e os processos oxidativos avançados (POAs), como a fotocatalise e a piezocatalise (Amalina *et al.*, 2022).

A utilização de vários adsorventes e catalisadores tem sido reportada com o objetivo da degradação ou fotodegradação da RhB em solução aquosa. Os principais destaques são a utilização do dióxido de titânio – TiO_2 (Prabhudesai *et al.*, 2021), o molibdato de prata - $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ (Sousa *et al.*, 2020), o carvão ativado (Lacerda *et al.*, 2015), o óxido de zinco –

ZnO (Lal *et al.*, 2023), e recentemente os niobatos, especialmente o de lítio – LiNbO₃ (Jiang *et al.*, 2024).

Tabela 1.5. Propriedades características da Rodamina B (RhB).

Propriedades	Rodamina B
Nome IUPAC	9-(2-carboxifenil-6-dietilamino-3-xantenilideno- dietilamonio)
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Massa molecular	479,02 g·mol ⁻¹
Cromóforos	Anéis benzênicos e –C=C– / –N=C–
Classe química	Xantenos
Código <i>Color Index</i>	45170
Tipo/ classe de ionização	Catiônico/básico
Toxicidade	Carcinogênico, genotóxico e mutagênico
Aparência e cor	Sólido - pó verde e em solução aquosa - rosa
Solubilidade em água	34 g·L ⁻¹
Absorção máxima (λ _{max})	542 – 554 nm
Estrutura química	

Estudos realizados por Nobre *et al.* (2019) mostraram a eficiência do processo de fotodegradação da RhB em solução aquosa usando radiação UV, obtendo como melhor resultado o descoloramento de 100% da RhB nas seguintes condições: 100 mL de solução de RhB com concentração de 3,12×10⁻⁵ mol·L⁻¹ (10 ppm) em apenas 120 minutos de reação, utilizando como catalisador o TiO₂, obtido pelo método sol-gel seguido de tratamento térmico de 500 °C.

1.4. Compostos fenólicos e nitrofenóis

Os fenóis ou hidroxí-benzeno são compostos orgânicos cristalinos, com odor característico, solúveis em água, que derivam de hidrocarbonetos aromáticos, onde um carbono do núcleo benzênico é ligado diretamente a um grupo hidroxila (–OH). Os compostos fenólicos são alvo de diversas pesquisas científicas, devido à sua elevada capacidade antioxidante, anticarcinogênica e às suas propriedades físico-químicas.

Entretanto, essas substâncias também são tóxicas aos seres humanos e à vida aquática (Roleira *et al.*, 2015).

Vários tipos de compostos fenólicos como os nitrofenóis, os clorofenóis etc. são utilizados em diversos tipos de indústrias, como a têxtil, por exemplo, e o seu descarte deve seguir as normas vigentes em cada território. No Brasil, segundo a resolução do CONAMA n° 430/2011, que trata das condições e padrões de lançamento de efluentes, é estabelecido o limite de concentração de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenóis totais para que os efluentes de qualquer fonte poluidora sejam lançados diretamente no corpo receptor (CONAMA, 2011). Entre os compostos fenólicos regulados pela norma se encontra o *p*-nitrofenol.

Os nitrofenóis, são compostos orgânicos constituídos por uma molécula de fenol com um ou mais grupos nitro $-\text{NO}_2$. Esse grupo é um forte agente desativante do anel aromático, retirador de elétrons, com grande capacidade de atrair os elétrons seja por indução ou por ressonância, tornando os compostos que o tenham substâncias polares com alto ponto de ebulição, mesmo sendo pouco solúveis em água (Zhao *et al.*, 2015). Os nitrofenóis dependendo da posição dos grupos $-\text{NO}_2$ podem ser orto (*o*), *o*-nitrofenol; meta (*m*), *m*-nitrofenol ou para (*p*), *p*-nitrofenol.

1.4.1. *p*-nitrofenol (PNF)

O *p*-nitrofenol, 4-nitrofenol ou PNF, mostrado na Figura 1.4, é um dos produtos da reação entre o íon nitrito e o fenol em água, embora também possa ser produzido por reações na atmosfera. O PNF apresenta alta aplicabilidade na atividade industrial, como corantes, plásticos, borracha e devido a isso se tornou um dos principais poluentes orgânicos presentes nos solos, e efluentes industriais e agroindustriais (Adebayo; Areo, 2021).

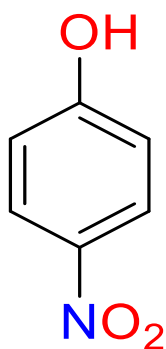


Figura 1.4. Estrutura química do *p*-nitrofenol. Fonte: Autoria própria, 2025.

O emprego do PNF, concentra-se na produção de herbicidas, inseticidas e fungicidas, assim como fármacos, cosméticos e outros produtos do setor de beleza e na indústria têxtil.

É comum que esses efluentes não sejam devidamente tratados e descartados sem nenhum procedimento nos corpos hídricos. Em resumo, comprometem o equilíbrio aquático e os organismos que dependem direta e indiretamente deste recurso (Taghavi *et al.*, 2011).

O PNF apresenta caráter tóxico e cancerígeno para os seres humanos, assim como para os organismos aquáticos devido a sua natureza inibidora e biorefratária (Megharaj; Pearson; Venkateswarlu, 1991). É bioacumulativo e apresenta alta estabilidade e solubilidade em água, em razão de sua natureza polar. A exposição prolongada ao PNF causa doenças em animais e humanos como diferentes tipos de câncer, anemia, irritação na pele e efeitos mutagênicos (Kupeta; Naidoo; Ofomaja, 2018).

Bilal *et al.* (2021) afirmam que a exposição por pouco tempo dessa substância em humanos causa irritação nos olhos, nas membranas mucosas, no trato respiratório, náuseas, dor de cabeça, vômitos e fadiga, enquanto exposições altas causam danos ao sistema nervoso, ao fígado e aos rins.

Em razão disso, o PNF é classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como poluente prioritário em razão de sua toxicidade. Estudos apontam que o DL50 (dose letal mediana), valor correspondente ao grau de toxicidade do PNF é de 250 mg·kg⁻¹ (Zarei; Hedayatinasab; Rezaei-Vahidian, 2020). A Tabela 1.6 mostra as principais características do PNF.

Mediante o exposto, os pesquisadores buscam métodos mais eficazes que possam remediar ou remover o PNF dos efluentes industriais que são despejados nos corpos aquáticos. No próximo tópico serão abordados os principais métodos convencionais e os alternativos que são empregados na remediação do PNF em meio aquoso.

Tabela 1.6. Principais características do *p*-nitrofenol.

Propriedades	<i>p</i> -nitrofenol
Nome IUPAC	4-hidroxinitrobenzeno
Fórmula empírica	H ₂ NC ₆ H ₄ OH
Massa molecular	139,0 g·mol ⁻¹
Ponto de Fusão	114 °C
Ponto de Ebulição	279 °C
Estado físico/cor	Sólido/ esbranquiçado – amarelo acastanhado
Toxicidade aguda oral (LD50)	250 mg·kg ⁻¹
Solubilidade em água	17 g·L ⁻¹

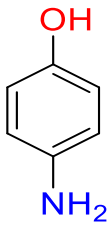
1.4.2. Métodos empregados na remediação do *p*-nitrofenol em meio aquoso

As metodologias convencionais para a remoção do PNF são: coagulação e floculação (Sher; Malik; Liu, 2013), adsorção (Wang *et al.*, 2017a), ozonização (Ma *et al.*, 2019, 2014), degradação microbiológica (Sarkar; Dey, 2020) e degradação eletroquímica (Bakheet *et al.*, 2014). Os catalisadores mais comuns usados no tratamento desses resíduos são os carvões ativados (Aldawsari *et al.*, 2020; Gu *et al.*, 2009), as zeólitas e o óxido de alumínio - Al_2O_3 (Khatamian; Divband; Jodaei, 2012).

Entretanto essas metodologias muitas vezes apresentam condições severas quimicamente, energeticamente e operacionalmente, soma-se a isso o fato de serem eficientes somente em escala laboratorial, o que inviabiliza sua implementação e operação em larga escala (Shaikh, 2019).

Desse modo, a redução do PNF em *p*-aminofenol (4-aminofenol ou PAF) surge como uma alternativa econômica e sustentável, já que o PAF de fórmula $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$, composto por um anel benzênico ligado a uma hidroxila e um radical amina localizado na posição *para* – grupos ligados ao anel aromático nas posições 1,4 – é uma substância que possui uma toxicidade menor do que o PNF, considerada moderada, e apresenta um notável interesse comercial e industrial, devido ao seu uso como intermediário na produção de diversos fármacos analgésicos e antipiréticos (Yahya *et al.*, 2021). As principais características do PAF podem ser visualizadas na Tabela 1.7.

Tabela 1.7. Principais características do *p*-aminofenol.

Propriedades	<i>p</i> -aminofenol
Nome IUPAC	4-aminofenol
Fórmula	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$
Massa molecular	$109,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ponto de Fusão	188°C
Ponto de Ebulição	284°C
Solubilidade em água	$15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
Estrutura química	

O *p*-aminofenol apresenta inúmeras aplicações na indústria. Óleos e lubrificantes contendo o PAF são utilizados em reveladores fotográficos, além de que isômeros do PAF também são utilizados na tintura de cabelo. Porém, a sua principal aplicação é na área farmacêutica servindo como componente principal do paracetamol, pois possui capacidade analgésica e anti-inflamatória (Swathi; Buvaneswari, 2008). A representação da reação de síntese do paracetamol a partir da acetilação do PAF pode ser visualizada na Figura 1.5.

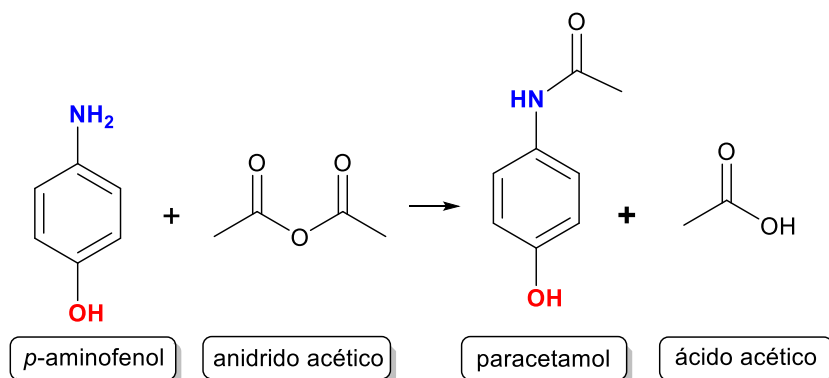


Figura 1.5. Síntese do paracetamol a partir da acetilação do *p*-aminofenol. Adaptado de Baptistella 2003.

A sínteses convencionais do PAF, que utilizam o PNF ou outros compostos aromáticos como matéria-prima envolvem:

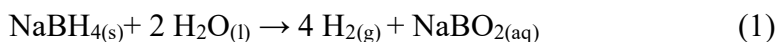
1) a redução do PNF utilizando um ácido ferroso ou ácidos a base de estanho num método que consiste em várias etapas. Portanto, apresenta desvantagens associadas aos longos períodos reacionais, disponibilidade e custo da matéria prima de alto custo, assim como problemas ambientais sérios devido corrosão do equipamento e formação de resíduos de lodo de Fe-FeO (Feng *et al.*, 2016).

2) abordagens que utilizam a hidrogenação catalítica direta do PNF em solventes como o etanol o qual requerem de altas temperaturas e pressões altas de hidrogênio (Vaidya; Kulkarni; Chaudhari, 2003).

E 3) o método de hidrogenação catalítica do nitrobenzeno na presença de ácidos fortes como H₂SO₄ utilizando catalisadores nobres como platina – Pt, paládio – Pd, rutênio – Ru e ródio – Rh. Porém, o uso desses metais resulta em uma taxa de reutilização baixa já que esses são suscetíveis ao envenenamento do processo (QUARTARONE *et al.*, 2014a).

Alternativamente a esses métodos, Pradhan; Pal e Pal (2002) reportaram pela primeira vez a redução do PNF em PAF utilizando nanopartículas de prata (Ag) como catalisadores na reação de hidrólise do borohidreto de sódio – NaBH₄ (Equação 1). Esse

método é relativamente simples e ambientalmente viável quando comparado com as sínteses convencionais, porém devido à lenta auto-hidrólise do NaBH_4 , a taxa de hidrogenação do composto nitro é afetada.



Nesse sentido, a redução do PNF para o PAF é termodinamicamente desfavorável e esse processo não pode ocorrer sem a presença de um catalisador devido à barreira cinética causada pela diferença de potencial entre as moléculas doadoras e receptoras (Liu *et al.*, 2017). A Figura 1.6 mostra a reação entre o PNF e o NaBH_4 para formação do PAF.

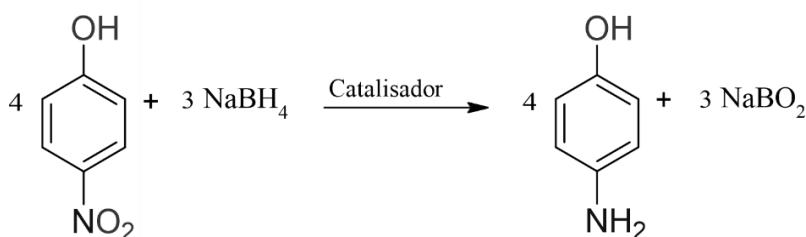


Figura 1.6. Reação de redução do *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol por meio da reação com o NaBH_4 . Adaptado de Zhao (2015).

Desde então, vários estudos vêm sendo reportados utilizando catalisadores na hidrólise do NaBH_4 para reduzir o PNF. Mandlimath e Gopal (2011) investigaram a atividade catalítica dos óxidos de metais de transição, na qual o processo foi acelerado utilizando CuO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 e NiO , e obtiveram como melhor resultado o CuO , formando o PAF em 40 segundos utilizando 0,1 g de catalisador em solução $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de *p*-nitrofenol. O uso de nanopartículas de óxido de estanho (SnO_2) reduziu 98,4% do PNF em 40 minutos na presença do agente redutor NaBH_4 (Naaz *et al.*, 2021). Do *et al.* (2025) reportaram que o CeNiO_3 converteu 99% do PNF em PAF, em apenas 3 minutos na presença de NaBH_4 sob influência do ultrassom.

Nesse contexto, compósitos catalisador/adsorvente sintetizados com nanopartículas de ouro suportados com carbono mesoporoso funcionalizado alcançou 100% de eficiência na conversão de PAF em apenas cinco minutos (Guo *et al.*, 2016). Zhao *et al.* (2015) reportaram que o mecanismo da redução do PNF em PAF segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Figura 1.7), onde em um primeiro momento, o NaBH_4 sofre hidrólise, formando o íon $\text{B}(\text{OH})_4^-$ e o hidrogênio ativo, então, o hidrogênio ativo é transferido para o

nanocatalisador de ouro e adsorvido na superfície. Por fim, o hidrogênio presente na superfície do ouro reage com PNF produzindo o produto PAF.

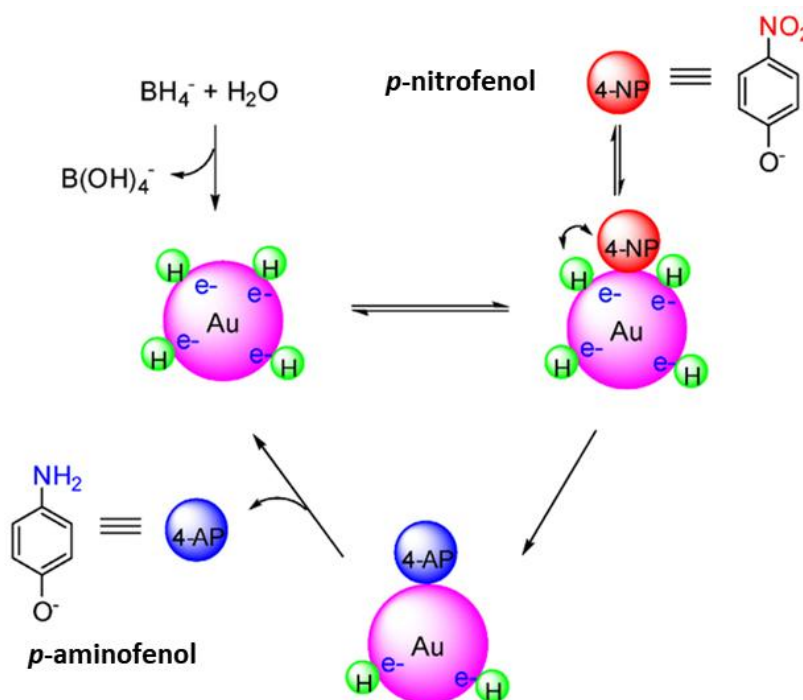


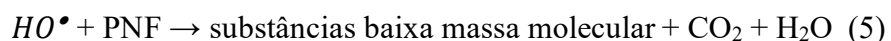
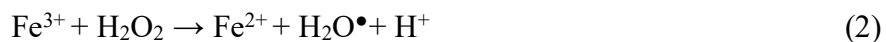
Figura 1.7. Representação do mecanismo de Langmuir- Hinshelwood para reação de redução do *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol catalisada por nanopartículas de ouro. (Zhao *et al.*, 2015).

Outros métodos alternativos na descontaminação de efluentes para remoção de poluentes orgânicos consistem nos processos oxidativos avançados (POAs), como Fenton, Fenton heterogêneo, UV/H₂O₂, fotocatalise no UV e no UV-Vis, catálises e ozonização (Wang *et al.*, 2022a). Chen *et al.* (2021) utilizaram o processo oxidativo Fenton, nas seguintes condições de reação: H₂O₂:Fe²⁺ = 1:1, pH ≈ 3 - 4, tempo de 30 minutos, e dosagem do reagente de 180 mmol·L⁻¹ e obtiveram resultados significativos na diminuição de clorofenóis provenientes de lodos têxteis.

O processo de oxidação Fenton clássico utiliza reações de íon ferro (II) – Fe²⁺ e peróxido de hidrogênio – H₂O₂ que geram como produto os radicais hidroxilos – HO•, responsáveis pela oxidação ou degradação dos poluentes orgânicos, nesse caso o *p*-nitrofenol.

Conforme apresentado nas Equações 2, 3, 4 e 5, o processo geralmente se inicia quando os íons de ferro (III) – Fe³⁺ estão presentes nos sítios da superfície dos catalisadores. Logo em seguida, as espécies de Fe³⁺ sofrem redução para Fe²⁺ quando reagem com o H₂O₂ ou com os radicais H₂O•, e as espécies de Fe²⁺ são os principais sítios reativos que catalisam

a ativação do H_2O_2 para formação de $\text{HO}^\bullet$. Finalmente, ocorre a efetiva degradação do PNF em substâncias com baixa massa molecular e ou a mineralização deste em CO_2 e água (Van *et al.*, 2023).



Dentre os POAs, a fotocatalise se destaca, principalmente, devido a ser um processo versátil, considerado verde, de baixo custo e não seletivo para diversos poluentes, inclusive na redução do *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol. A fotocatalise tem sido aplicada na remoção de poluentes orgânicos persistentes, bem como microrganismos na água, mesmo em baixas concentrações, visto que possui alta capacidade de oxidação (Ibhadon; Fitzpatrick, 2013).

1.5. Fotocatálise heterogênea

O primeiro estudo a reportar a fotocatalise heterogênea foi realizado por Fujishima e Honda em 1972, no qual o TiO_2 em suspensão foi utilizado como fotocatalisador, na oxidação da água. O sistema foi irradiado por radiação solar simulada, em uma célula eletroquímica, gerando como produtos hidrogênio e oxigênio (Fujishima; Honda, 1972).

No processo fotocatalítico, os semicondutores, são excitados mediante luz solar ou fontes artificiais, o qual emitem fótons de energia ($h\nu$) com comprimento de onda que varia de acordo com a característica da radiação eletromagnética adotada. Quando os fótons são absorvidos pelo semicondutor, elétrons (e^-) são excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Paralelamente, buracos (h^+) são formados na BV do semicondutor, respectivamente. Estas espécies, uma vez separadas e transferidas para a superfície, são capazes de realizar reações de redução e oxidação. Os e^- formam radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ao reagir com o O_2 disponível no meio, enquanto os h^+ formam radicais $\text{HO}^\bullet$ quando reagem com a água. A formação dessas espécies provoca a degradação de poluentes orgânicos, resultando em produtos não danosos ao meio ambiente (Din *et al.*, 2021; Wang; Li; Domen, 2019).

Durante o processo de oxidação fotocatalítica em corantes, os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{HO}^\bullet$ reagem com essas substâncias orgânicas e produzem H_2O e CO_2 , como produtos. Com o

intuito de proporcionar um melhor entendimento sobre as reações envolvidas no processo fotocatalítico, citado no parágrafo anterior, o mecanismo da fotocatalise heterogênea básica pode ser visualizada na Figura 1.8, utilizando como exemplo, a molécula do corante rodamina B (Kumari *et al.*, 2023).

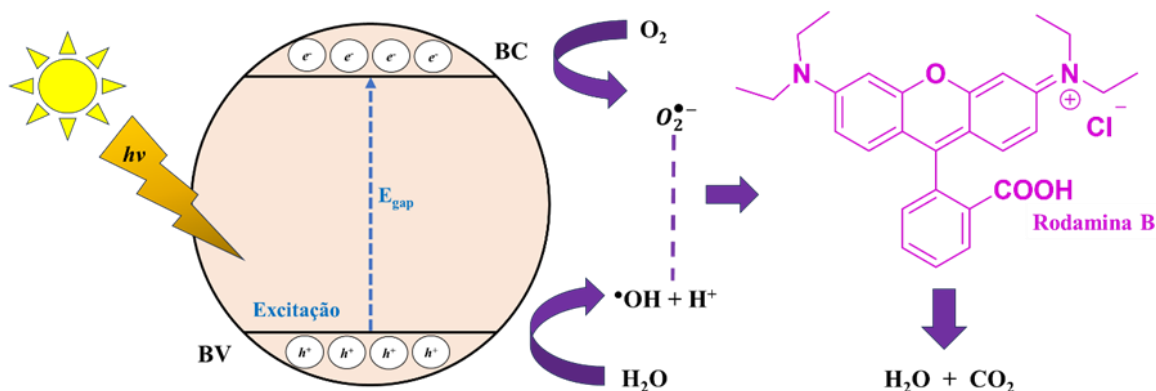
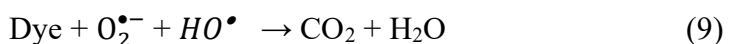


Figura 1.8. Mecanismo básico de fotocatalise heterogênea na degradação da rodamina B.

As Equações 6, 7, 8 e 9 representam como ocorre o processo de mineralização dos corantes orgânicos na presença de radiação $h\nu$. Essas reações ocorrem paralelamente no processo fotocatalítico. A Equação 6 mostra a formação dos íons OH^- e H^+ pela reação das moléculas de água com os buracos resultantes da migração dos e^- para a BC, que concomitantemente, reagem com O_2 , produzindo os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Equação 7). Os buracos da camada de valência também reagem com os íons OH^- para gerar os radicais $\text{HO}^\bullet$ (Equação 8). E por fim, os radicais superóxidos e hidroxilos degradam as moléculas do corante orgânico (*Dye* – sigla em inglês) em H_2O e CO_2 (Equação 9).



Os catalisadores utilizados no processo de fotocatalise, usualmente, são óxidos metálicos ou combinados com outros materiais, seja por dopagem ou heterojunção. Estes materiais são classificados como semicondutores, que apresentam vastas aplicações nos setores industriais e tecnológicos, tais como LED's, transistores, sensores de gás, catalisadores etc. Os semicondutores são materiais com propriedades elétricas intermediárias

entre os condutores e os isolantes. Essas propriedades dependem da configuração de suas bandas de energia – BV e BC (Ibhadon; Fitzpatrick, 2013).

A BV é a última banda de energia que os elétrons de um material ocupam, enquanto a BC é o primeiro nível energético permitido, acima da BV. Além disso, a BV e a BC encontram-se separadas por uma região de fronteira denominada Energia de Fermi (E_f). A BV se encontra na região abaixo da E_f , enquanto a BC está posicionada acima. O espaço energético entre as duas é denominado *bandgap*, que pode ser visualizado graficamente de acordo com a Figura 1.9, para materiais condutores, semicondutores e isolantes.

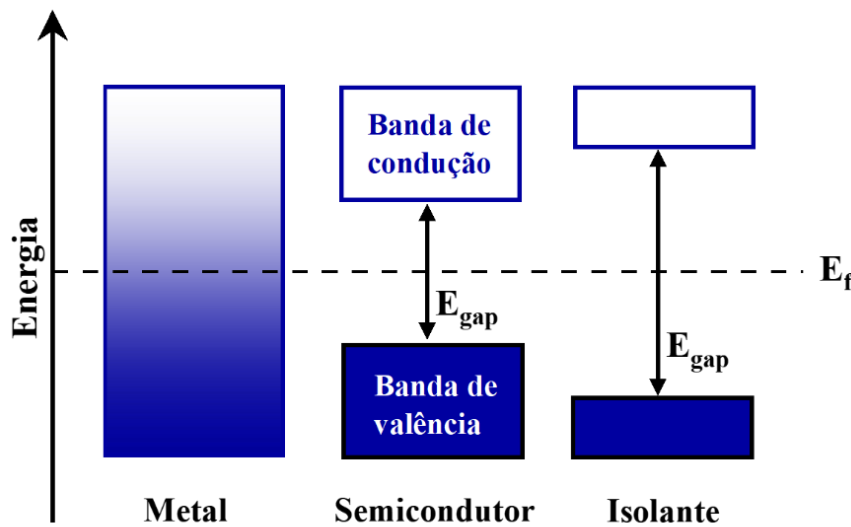


Figura 1.9. Representação das bandas de energia e *bandgap* para os materiais condutores, semicondutores e isolantes. Adaptado de Xie *et al.* (2020).

Geralmente, o material isolante apresenta E_{gap} elevado (~ 4 eV), resultando em baixa densidade de elétrons na BC. Em contrapartida, o semicondutor dispõe de um E_{gap} intermediário e mediante excitação térmica ou óptica proporciona a promoção de cargas eletrônicas para a BC. Finalmente, o metal condutor apresenta pelo menos uma banda de energia sobrepondo E_f resultando em uma contínua transição eletrônica entre os níveis permitidos que levam à alta condutividade (Xie; Skorupskii; Dincă, 2020).

Dentre os semicondutores empregados na redução do PNF utilizando a radiação com energia no intervalo da região do visível solar (420-800 nm), pode-se salientar estudos reportando as aplicações do TiO_2 (Fatima *et al.*, 2019), do V_2O_5 (Aslam *et al.*, 2015), do CuWO_4/CuO (Cai *et al.*, 2021) e do niobato de ferro modificado com titânio $\text{Fe}_x\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_{2-x/2}$ (Ghorai, 2015).

1.6. Niobato de Lítio – LiNbO₃ (NL)

O cristal do Niobato de Lítio – LiNbO₃ (NL) possui estrutura trigonal ou romboédrica, grupo pontual $3m$, grupo espacial $R3c$, e apresenta alta temperatura de Curie, 1.210 °C, próximo do seu ponto de fusão 1.260 °C (Bhagavannarayana *et al.*, 2005; Nassau; Levinstein; Loiacono, 1966).

O NL pertence a um grupo de estruturas perovskitas que podem ser descritas pela fórmula química ABO₃. Na célula unitária cúbica da estrutura cristalina (Figura 1.10), os átomos de ‘A’ ocupam as posições dos cantos (0,0,0) enquanto os átomos de ‘B’ estão na posição do centro (1/2,1/2,1/2) e os átomos de oxigênio ocupam as posições de face centrada (1/2,1/2,0) (Zhao *et al.*, 2014).

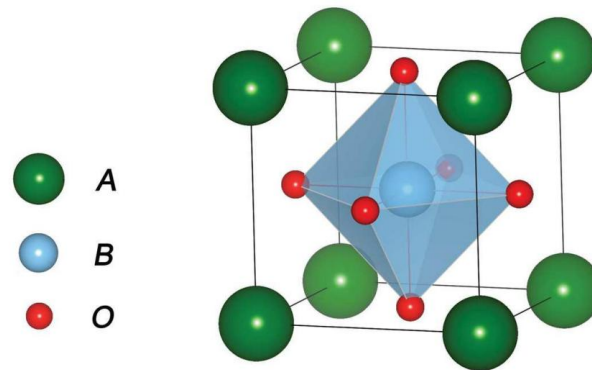


Figura 1.10. Estrutura da célula unitária ideal das perovskitas. (ZHAO *et al.*, 2014)

As propriedades únicas e versáteis das perovskitas alcalinas a base de niobato (ABO₃; A= Li, Na, K, Rb; B = Nb) faz com que esses materiais sejam usados em vários campos da ciência, como eletrônicos, materiais óticos e acústicos, piroelétricos, e fotocatalíticos dentre outros (Hossain, 2019; Plaksin *et al.*, 2005).

Em particular, o NL é um material com propriedades ópticas, ferroelétricas, de interesse na confecção de equipamentos eletro-ópticos, de telecomunicações, celulares, sensores, micromotores e computadores. O seu uso como dopante para aprimoramento das performances eletroquímicas, em especial, no cátodo de baterias de íons de lítio também já foi reportado (Wang *et al.*, 2021).

As propriedades ferroelétricas do NL apresentam relação estreita com a sua estrutura cristalina, devido a esta apresentar alternâncias entre os cátions de lítio (Li) de nióbio (Nb) ao longo do eixo c , correspondente a direção [001], nas camadas de oxigênio (O)

compactadas, assim como a presença de vazios presentes na estrutura, que foi modelada a partir do software *Visualisation for Electronic Structural Analysis* (VESTA), exposta na Figura 1.11a.

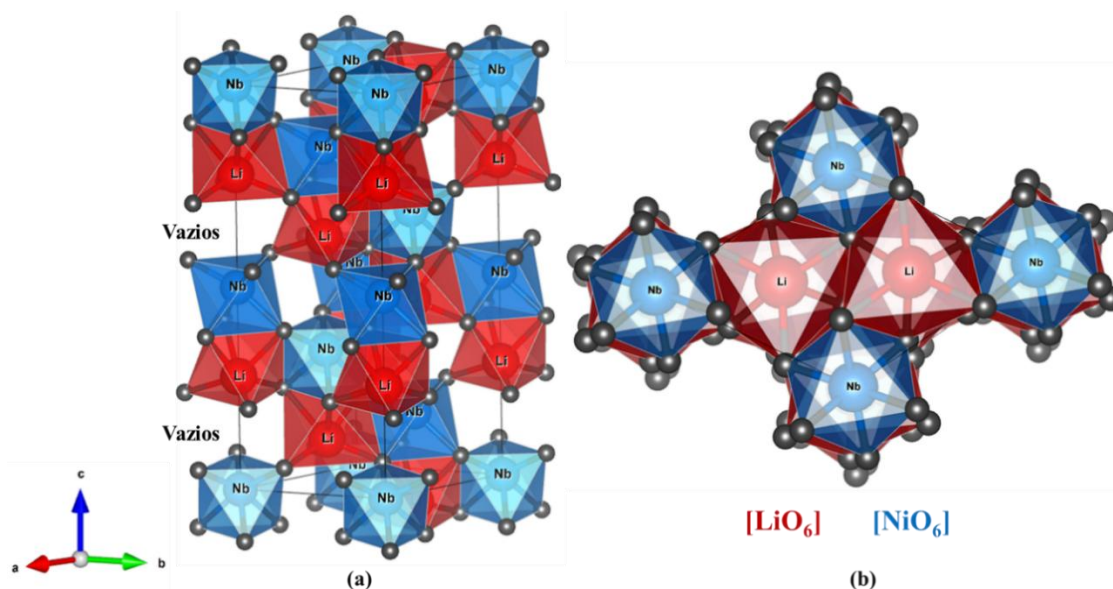


Figura 1.11. Estrutura cristalina do LiNbO₃: a) vista a partir do eixo c e b) clusters de [LiO₆] e [NbO₆] modeladas a partir do cartão ICSD n° 61118, com auxílio do *software* VESTA, versão 3.5.8 para Windows.

A estrutura cristalina do NL (Figura 1.11b) consiste nos cátions de Li e Nb ocupando sítios octaédricos e rodeados por seis átomos de O, onde cada um dos octaedros ou clusters, ao apresentarem distorção, dispõem de dois comprimentos de ligação característicos. É possível observar ainda que as camadas são igualmente compostas pelos clusters [LiO₆] e [NbO₆]. Além disso, a estrutura cristalina do NL tem alta estabilidade sob condições ambientes e de pressões elevadas, o que permite que este material seja modificado quimicamente (Weis; Gaylord, 1985).

Devido às suas propriedades atrativas ao setor industrial, o interesse por aplicações envolvendo o NL tem sido crescente por parte dos pesquisadores, principalmente após os eventos pandêmicos ocorridos após dezembro de 2019. Em 2023, o número de publicações visando melhorar as propriedades do NL, por meio de modificações químicas ou pelo aprimoramento dos métodos de síntese, cresceu 96,25%, quase o dobro em relação a 2019.

Os dados podem ser vistos na Figura 1.12, que mostra a evolução das publicações em periódicos científicos, pesquisados desde 2000 até outubro de 2025 (alguns artigos já constam como aceitos no ano de 2026), com o termo em inglês *lithium niobate*,

correspondente a niobato de lítio em português, obtida na base de dados da *Science Direct* (<http://www.sciencedirect.com/>).

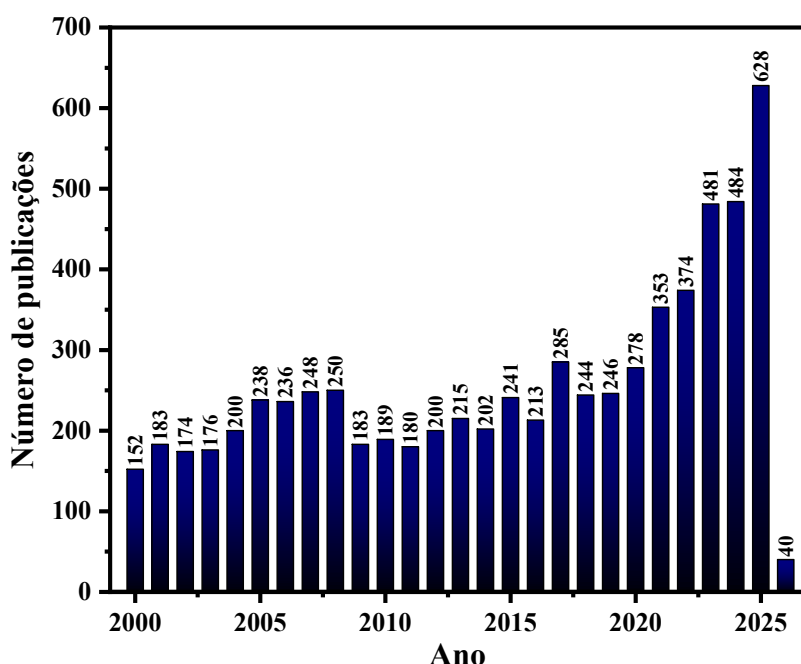


Figura 1.12. Trabalhos publicados com o termo *lithium niobate* na base de dados *Science direct* no desde 2000, até janeiro de 2024.

Estudos realizados por Singh; Sharma e Vaish (2020) também reportaram a eficiência do LiNbO_3 como piezocatalisador na degradação de azul de metileno com concentração inicial de $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Os resultados obtidos mostraram que utilizando energia de 40 kHz e 70 W, 0,1 g de NL podem ser reutilizáveis ao degradar em 200 minutos, 99%, 93% e 80% do corante, nos ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. A performance do catalisador foi atribuída a formação dos radicais $\text{HO}^\bullet$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$.

1.6.1. Propriedades fotocatalíticas do niobato de lítio (LiNbO_3) e dopagem

As propriedades fotocatalíticas do LiNbO_3 têm sido recorrentemente reportadas na literatura. Uma das preocupações dos pesquisadores ocorre pela necessidade de se utilizar a radiação UV ao invés da radiação solar devido ao seu alto custo, essa é somente uma das limitações da fotocatalise utilizando o NL puro; a outra é o seu valor alto de *bandgap*. O NL possui um *bandgap*, para a fase ferroelétrica, reportado na literatura de 3,78 eV. Entretanto, esse valor foi encontrado em experimentos ópticos, onde os efeitos da energia do par elétron-buraco (e^-/h^+) podem reduzir, substancialmente, o tamanho real do *bandgap*. Nesse contexto,

o valor experimental e teórico para o *bandgap* é de 4,3 eV e 4,7 eV, respectivamente (Thierfelder *et al.*, 2010).

Siqueira *et al.* (2023) utilizaram o NL sintetizado pelo método de micro-ondas assistido de combustão e conseguiram remover apenas 48% do corante azul de metileno, em 30 mL de solução, com concentração de 50 ppm, utilizando 100 mg de catalisador, sob radiação simulada no visível. Enquanto o NL dopado com Mg apresentou performance catalítica cerca de 3 vezes melhor do que o NL puro, sob radiação solar simulada, em 60 minutos, na degradação da RhB (Stock; Dunn, 2012). O que corrobora o exposto sobre as limitações de se utilizar o NL puro diante da radiação solar.

Dessa forma, modificar a estrutura do NL por meio da dopagem de materiais aumenta a atividade catalítica, acrescentando à região de absorção para o visível. Na dopagem, impurezas e/ou defeitos são inseridos no retículo cristalino do material. Isso ocorre devido ao fato de que os fotocatalisadores puros geralmente são incapazes de absorver a luz com determinados comprimentos de onda ou sofrem a rápida recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados, resultando em baixas atividades fotocatalíticas (Samadi *et al.*, 2016).

Os elementos dopantes, usualmente metais alcalinos e de transição ou não metais como fósforo, enxofre, carbono, nitrogênio etc. além de desempenhar o papel de ampliar as faixas de absorção de luz, atuam como sítios capturadores de e^-/h^+ , reduzindo assim ou até mesmo impedindo a recombinação dos transportadores de cargas (Wang *et al.*, 2022a).

Nesse ponto, vários estudos têm sido realizados utilizando o niobato de lítio dopado com outros metais, tais como o LiSbO_3 (Su *et al.*, 2021), ferro, (Li *et al.*, 2021), prata (Singh; Sharma; Vaish, 2021), zinco e magnésio (Kadetova *et al.*, 2023), MgH_2 (Yang *et al.*, 2023), magnésio e praseodímio (Hao *et al.*, 2022), CeF_3 (He *et al.*, 2021), sulfeto de zinco – ZnS (Li *et al.*, 2022). Esses novos materiais têm diferentes aplicações que podem ser visualizadas na Tabela 1.8.

Li *et al.* (2021) doparam o NL com ferro pelo método hidrotermal e utilizaram o catalisador heterogêneo na redução de nitrato. O Fe-NL 1% apresentou ótima seletividade e estabilidade em condições ácidas. Vale ressaltar que os átomos de Fe ocuparam as posições do lítio e um nível de impureza foi formado na banda proibida do NL. Esse nível serviu como um trampolim de elétrons fotogerados na banda de valência (BV) e como doador de energia, acarretando a aceleração da separação e migração de buracos de elétrons gerados.

Tabela 1.8. Catalisadores de LiNbO₃ com diferentes dopantes e suas aplicações.

Catalisador	Aplicação	Poluente	Ref.
Filme composto de Ag@LiNbO ₃ /PVDF	Piezocatálise	azul de metileno	1
		rodamina B	
		<i>Escherichia coli</i>	
		<i>Staphylococcus aureus</i> bacteria	
		tetraciclina	
Fe/LiNbO ₃	Fotocatálise	ciprofloxacino	2
Li _{1-x} NbSm _{1/3x} O ₃	Fotocatálise	nitrato	2
CeF ₃ /LiNbO ₃	Fotocatálise	rodamina B	3
LiNbO ₃ /ZnS	Fotocatálise	Redução do N ₂ em NH ₄ ⁺	4
LiNbO ₃ :Zn ²⁺ :Mg ²⁺	Fotocatálise	nitrato	5
	Caracterização óptica	-	6
Compósito de MgH ₂ /LiNbO ₃	Catálise - armazenamento de H ₂	-	7
Mg ²⁺ ,Pr ³⁺ :LiNbO ₃	Propriedades fotoluminescentes	-	8

Legenda: **1.** Singh; Sharma e Vaish (2021); **2.** Singh; Sharma e Vaish (2020); **3.** Li *et al.* (2021); **4.** He *et al.* (2021); **5.** Li *et al.* (2022); **6.** Kadetova *et al.* (2023); **7.** Yang *et al.* (2023); **8.** Hao *et al.* (2022).

Touach *et al.* (2017) investigaram um novo tipo de cátodo catalítico para células a combustível microbianas (MFC) alimentadas com águas residuais. Os eletrodos de tecido de carbono revestidos com o NL foram estudados com e sem a irradiação UV-Vis para avaliar o seu comportamento fotocatalítico nesses dispositivos. Os resultados foram satisfatórios, já que a performance de energia do NL aumentou de 40 mW.m⁻³ para 131 mW.m⁻³ quando as células foram irradiadas. O LiNbO₃-MFC foi capaz de remover entre 60 e 85% de metais potencialmente tóxicos analisados.

Ainda sobre a dopagem do NL, quando dopado com samário por meio da reação de estado sólido, nas seguintes condições ótimas de atividade fotocatalítica frente a rodamina B: 100 mg do catalisador, 1% de Sm@LiNbO₃, tempo de 80 minutos, concentração da RhB 10⁻⁵ mol.L⁻¹, sob radiação UV, apresentou desempenho de 94% de degradação do corante. Ademais, o catalisador apresentou boa performance no reuso, obtendo no 4º ciclo, mais de 80% de eficiência (Mazkad *et al.*, 2023).

Dentre os diversos dopantes, o cobre (Cu) se destaca por ser não-ferromagnético e com condutividade eletrônica elevada. Os estudos de dopagem do LiNbO₃ com cobre até o momento focaram nas propriedades ópticas (Gorelik *et al.*, 2018; Palatnikov *et al.*, 2023),

propriedade ferromagnéticas (Zhou *et al.*, 2021), estudos teóricos (Kuang; Wu; Zhang, 2012; Yan *et al.*, 2014), bem como as propriedades foto refratárias visando aplicações em holografia (Zhang; Liang; Xu, 2019)..

Sidorov *et al.* (2013) realizaram um estudo comparativo entre as propriedades foto refratárias do Cu-dopado com cristal de NL e o cristal de NL puro e perceberam que os materiais dopados manifestaram fotorefratividade, resultado da troca de carga dos íons cobre durante a irradiação de um laser.

Apesar disso, a dopagem do cobre em outros fotocatalisadores e sua aplicação já foi reportada com sucesso na literatura, por exemplo, o TiO₂ dopado com cobre apresentou performance catalítica superior ao TiO₂ puro na forma de anatase sob condições de radiação visível, obtendo a melhor eficiência catalítica na fotodegradação do fenol. Os autores reportaram que a dopagem aprimorou as propriedades físico-químicas benéficas como menor *bandgap*, fase cristalina mista anatase-rutilo, superfície do TiO₂ mais reativa com alta área superficial, resultando em um melhor desempenho fotocatalítico (Lee *et al.*, 2021).

1.7. Método de síntese por Pechini

Em geral, os niobatos de lítio são preparados por reações de estado sólido, que apresentam a desvantagem de sua composição não ser homogênea, devido ao fato de que em altas temperaturas, ~ 1.200 °C, o Li₂O sofrer evaporação, alterando a razão entre Li/Nb, o que torna a reprodutibilidade desse método baixa e gera mistura de fases indesejadas, tais como: o Li₃NbO₄ e o LiNb₃O₈ (Liu; Xue, 2006).

O uso de métodos com rotas úmidas ao longo dos anos se tornou uma alternativa viável, já que são técnicas que possuem alta eficiência no controle da morfologia e composição química dos pós a serem preparados. Desse modo, a síntese do NL já foi realizada por diferentes metodologias, como coprecipitação, método hidrotermal, emulsão coloidal, e as rotas sol-gel (Morales–Saavedra; Chavira, 2023).

As reações sol-gel apresentam a vantagem de ocorrerem em baixas temperaturas, além de evitar a separação de fases. Apesar disso, os precursores geralmente utilizados nesse processo, que são os do tipo alcoóxidos, como por exemplo o bialcoóxido – LiNb(OC₂H₅)₆, são caros, inflamáveis, reativos na água, sensíveis à umidade. Essas características acabam por limitar as aplicações práticas do NL (Liu; Xue; Luo, 2006).

O Nb₂O₅, óxido mais comum e barato se fosse utilizado na indústria como precursor do NL seria de grande valia, porém apresenta alta estabilidade química, o que reduz a sua

aplicação prática. Em contrapartida, o ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é facilmente precipitado em reações contendo amônia, e mais reativo que os óxidos, além de serem solúveis em oxalato de nióbio, ácido tartárico, NaOH, ácido cítrico entre outros (Camargo; Kakihana, 2001).

Em relação a substituição dos alcoóxidos nas sínteses por rotas úmidas, o método dos precursores poliméricos ou Pechini surge como solução a esse problema. Esse método foi desenvolvido por Maggio Paul Pechini, em 1967, ao sintetizar via sol-gel titanatos de chumbo e metais alcalinos terrosos, e niobatos, materiais que não apresentam equilíbrio de hidrólise favorável (Pechini, 1967).

Basicamente, este método consiste no uso de um ácido α -carboxílico com o objetivo de se coordenar com íons de Nb^{5+} , provenientes de sais desse metal. Nesse método ocorre a formação de uma resina polimérica resultado da poliesterificação entre um complexo metálico quelatado utilizando ácidos carboxílicos e um poliálcool, sendo o ácido cítrico (2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico) – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (AC) e o etilenoglicol os mais utilizados, respectivamente (Kakihana, 1996; Yerlikaya *et al.*, 2016).

O método de Pechini utilizando o AC como agente quelante também pode ser chamado de método citrato gel. Esse método apresenta vantagens em comparação aos outros tipos de síntese pelo fato de que ocorrem a nível molecular, apresentam um controle melhor estequiométrico, é processado em baixas temperaturas e produz o pó desejado, isento de impurezas (Debnath *et al.*, 2015).

A Figura 1.13 mostra as principais reações envolvidas no método de Pechini, utilizando o AC como ácido carboxílico e o etileno glicol como poliálcool. A primeira etapa consiste na formação do citrato metálico, cujos íons metálicos sofrem quelação quando reagem com o AC. E posteriormente, na presença do etileno glicol, ocorre a poliesterificação e formação do precursor polimérico. Ademais, o precursor de nióbio é misturado com o sal de lítio, geralmente, carbonato de lítio (Li_2CO_3), e submetido a calcinação, onde os compostos orgânicos são decompostos, levando a formação do óxido desejado, tal como o LiNbO_3 (Dimesso, 2016).

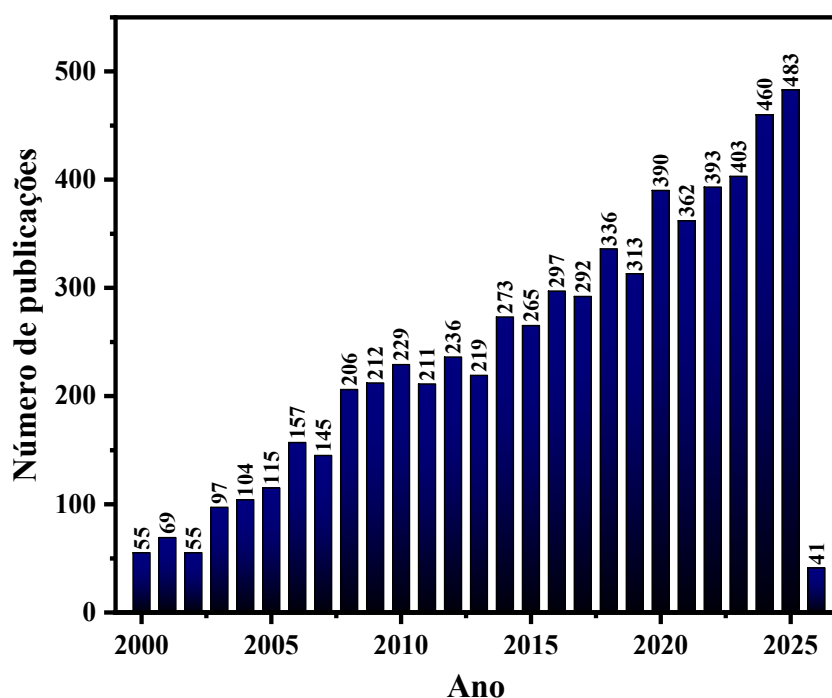


Figura 1.14. Trabalhos publicados com o termo *Pechini method* na base de dados *Science direct* desde 2000, até janeiro de 2024.

Ademais, não foram reportados ainda na literatura a síntese de LiNbO_3 dopado com cobre e a sua aplicação em fotocatalise ou piezocatalise, seja na degradação/remediação de corantes, ou na redução de *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol.

2. CAPÍTULO 2: Síntese Sol-gel modificada de LiNbO_3 : refinamento Rietveld, morfologia, propriedades ópticas e alto desempenho fotocatalítico frente ao corante rodamina B

O capítulo 2 corresponde aos seguintes objetivos específicos: “Investigar a temperatura de calcinação na síntese dos niobatos de lítio puros (NL) utilizando o método dos precursores poliméricos – Pechini” e “Avaliar o potencial fotocatalítico do NL, empregando o corante rodamina B como molécula modelo.”. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados como artigo na revista *Sustainable Materials and Technologies*, com fator de impacto 9,2, sob o título: “*Modified Sol-gel synthesis of LiNbO_3 : Rietveld refinement, morphology, optical properties and high photocatalytic performance over RhB dye*”, 2025, vol. 46, e01668, doi: 10.1016/j.susmat.2025.e01668.

2.1. Introdução

A água é o recurso mais importante para a vida no planeta e está atrelada ao desenvolvimento de um país, estado ou nação em vários aspectos, tais como: social, econômico, sanitário, entre outros. No entanto, somente 3% da água do planeta é doce, e destes, apenas 0,5% está disponível para consumo da população, enquanto cerca de 2,5% está aprisionado em calotas polares, atmosfera, solo, é considerada não potável ou é inviável a sua extração por estar muito abaixo da superfície (Noor *et al.*, 2023).

Outro ponto preocupante diz respeito aos diferentes tipos de contaminantes encontrados nos corpos hídricos, no qual se destaca o resíduo gerado no tratamento de água pela indústria têxtil. Estima-se que 1,84 bilhões de toneladas de lodos provenientes desse ramo são descartados sem nenhum tipo de tratamento (Khan *et al.*, 2022).

Ademais, diversos agentes químicos são encontrados neste tipo de resíduo, tais como: compostos nitrogenados, dispersantes, sais, agentes niveladores, álcalis e metais potencialmente tóxicos (Ramos *et al.*, 2021). Em adição, os corantes têxteis surgem como um poluente orgânico persistente, que causa além do impacto visual, redução da atividade bioquímica por organismos aquáticos (Velusamy *et al.*, 2021).

Consequentemente, ocorre a contaminação direta de invertebrados e vertebrados, como também, a contaminação indireta dos consumidores ao longo da cadeia alimentar, mediante a bioacumulação dos subprodutos destes poluentes. (Tomar *et al.*, 2023). Além de causarem riscos à saúde humana e de animais, promovendo doenças neurológicas, câncer, mutações genéticas, genotoxicidade, disfunções endócrinas, irritações na pele (Solayman *et al.*, 2023).

Devido a isso, vários métodos são empregados na remediação de efluentes têxteis, incluindo processos físicos e químicos, o que torna o tratamento desses efluentes e a reciclagem dos lodos de estação de tratamento obrigatórios. Diversas técnicas têm emergido nas últimas décadas, com o intuito de contribuir efetivamente com práticas sustentáveis, econômicas e de fácil operação ou aplicação. (Khan *et al.*, 2022; Rendón-Castrillón *et al.*, 2023; Velusamy *et al.*, 2021).

As principais tecnologias reportadas na literatura são: eletrocoagulação (Zafar *et al.*, 2023), osmose reversa, filtração, adsorção, ozonização, eletrooxidação, fotocátalise, utilização de microorganismos como fungos e bactérias (Cardoso; Bessegato; Boldrin Zanoni, 2016; Jin *et al.*, 2023). Dentre esses, a fotocátalise vem sendo reportada em várias

aplicações com teor sustentável como: purificação de efluentes têxteis (Fazal *et al.*, 2020), degradação de pesticidas (Aliste *et al.*, 2020), ação antimicrobiana (Chinnathambi *et al.*, 2021), remoção de antibióticos de corpos hídricos (Baaloudj *et al.*, 2021), e na geração de energia (Phang *et al.*, 2020).

Vários semicondutores são conhecidos devido às suas propriedades e bom desempenho fotocatalítico em regiões do visível e/ou ultravioleta do espectro, como Ag_3PO_4 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Ag_2MoO_4 , Ag_2WO_4 , AgVO_3 , e XNbO_3 , onde X são K, Na, ou Li. Dentre estes, o niobato de lítio (NL), LiNbO_3 , é um candidato promissor para esse tipo de processo.

O NL apresenta uma estrutura do tipo perovskita com fórmula química ABO_3 , onde A = lítio, B = nióbio e O = oxigênio. Portanto, possui uma estrutura trigonal ou romboédrica, grupo pontual de $3m$ e grupo espacial de $R3c$. Além disso, possui propriedades versáteis, como ferroeletricidade, alta temperatura de Curie, fotorrefratividade, comportamento fotovoltaico e altos coeficientes eletro-ópticos (Zhao *et al.*, 2014).

Entretanto, todas essas propriedades estão fortemente correlacionadas à estequiometria, que se torna diretamente relacionada aos métodos de síntese tradicionais ou sofisticados. Devido a isso, uma vasta gama de rotas de síntese foi desenvolvida para tornar o processo mais fácil, menos dispendioso, e capaz de manter a proporção correta de Li/Nb para atingir as propriedades fotocatalíticas desejadas.

Navale, Samuel & Ravi (2006) relataram a síntese de molibdato de lítio usando o método de coprecipitação, onde carbonato de amônio e hidróxido de amônio foram usados para precipitar cátions Li^+ e Nb^{5+} como carbonato e hidróxido, respectivamente. Isso resultou em uma fase pura para LiNbO_3 após tratamento térmico dos materiais obtidos anteriormente a uma temperatura de 700°C . Contudo, esses métodos tradicionais, assim como as reações em estado sólido, requerem altas temperaturas, em torno de 1100°C , ocasionando problemas de não homogeneidade devido à evaporação de LiO_2 (Lakeman; Payne, 1994).

Por outro lado, as técnicas de química úmida usam alcoóxidos caros e instáveis (Hirano *et al.*, 1989) ou cloretos (Camargo; Kakihana, 2001) como precursores. Problemas com altas temperaturas e reagentes sensíveis podem ser resolvidos usando o método Pechini (Pechini, 1967). O método Pechini é um método químico úmido que utiliza um ácido α -carboxílico (por exemplo, ácido cítrico) como agente quelante na presença de etilenoglicol, garantindo assim a homogeneidade em nível molecular e produzindo pós de alta qualidade (Kakihana, 1996; Yerlikaya *et al.*, 2016).

Em estudo utilizando a síntese de nanocatalisadores pelo método de Pechini e sua aplicação na fotocatalise, Monteiro *et al.* (2018) obtiveram sucesso ao sintetizar o BiFeO₃, na qual houve 99% de degradação do corante amarelo de tartrazina em 60 minutos nas seguintes condições: 2,0 g de catalisador, pH = 2, temperatura ambiente e 200 mL de corante a 50 mg·L⁻¹ sob radiação UVc, e irradiação de 159 W.cm⁻². Para produzir o NL, Yerlikaya *et al.* (2016) adotou o método de Pechini utilizando Li₂CO₃ e oxalato amoniacal de nióbio (v) hidratado (C₄H₄NNbO₉xH₂O) como fontes de Li e Nb, respectivamente.

Embora existam trabalhos utilizando a síntese de NL via método de Pechini, a obtenção de fase pura, bem como as propriedades fotocatalíticas desses materiais foram pouco exploradas até o presente momento. Portanto, em face ao exposto, o presente trabalho empregou o método Pechini modificado para sintetizar NL, usando oxalato amoniacal de nióbio, carbonato de lítio, ácido cítrico e etilenoglicol como precursores, variando a temperatura de calcinação.

Além disso, as nanopartículas de NL obtidas foram estudadas por meio de análise de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, UV-vis por reflectância difusa (DRS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), emissão de fotoluminescência (PL), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), e área de superfície e volume de poros por adsorção/dessorção de N₂. O desempenho fotocatalítico foi avaliado na descoloração do corante Rodamina B (RhB), por meio de diferentes pH iniciais da solução do corante, concentração inicial da RhB, dosagem do catalisador, sequestradores de radicais e reuso.

2.2. Materiais e métodos

2.2.1. Materiais

Carbonato de lítio (Li₂CO₃, 99%, Sigma-Aldrich co.), oxalato amoniacal de nióbio (v) hidratado – ANO – (NH₄H₂[NbO(C₂O₄)₃]·3H₂O, 99%, CBMM), etilenoglicol (C₂H₆O₂, 99%, Sigma-Aldrich co.), ácido cítrico (C₆H₈O₇, 99%, Sigma-Aldrich co.), e solução de amônia (NH₃, 30%, Sigma-Aldrich co.) foram usados como materiais de partida para obter o precursor polimérico.

2.2.2. Síntese do catalisador LiNbO_3

Os catalisadores foram sintetizados utilizando o método dos precursores poliméricos modificado baseado na rota de Pechini, como mostrado na Figura 2.1. Para a obtenção do precursor polimérico de nióbio, a solução contendo os íons nióbio foi submetida à precipitação utilizando hidróxido de amônio concentrado sob agitação magnética até pH 9, onde rapidamente se formou uma suspensão branca, característica do hidróxido de nióbio ($\text{Nb}(\text{OH})_5$). Em seguida, o $\text{Nb}(\text{OH})_5$ foi separado por centrifugação e lavado várias vezes com água destilada. O precipitado foi dissolvido em uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol para formar o precursor, que apresentou coloração amarela.

Uma análise gravimétrica foi realizada para determinar a concentração de nióbio no precursor. O LiNbO_3 foi preparado pela adição de Li_2CO_3 à solução precursora de nióbio na razão molar 1:1 (Li:Nb). Esta solução foi então aquecida a 80 °C por 2 h para formar uma resina de poliéster e seca *overnight* a 105 °C. Após a secagem, o material foi calcinado a 400 °C por 2 h para obtenção de um pó preto. Por fim, as amostras foram calcinadas em temperaturas entre 500 °C e 800 °C, conforme determinado pela análise termogravimétrica TG/DTG. As nanopartículas de LiNbO_3 produzidas foram identificadas como LiNb500 (500 °C), LiNb600 (600 °C), LiNb700 (700 °C) e LiNb800 (800 °C).

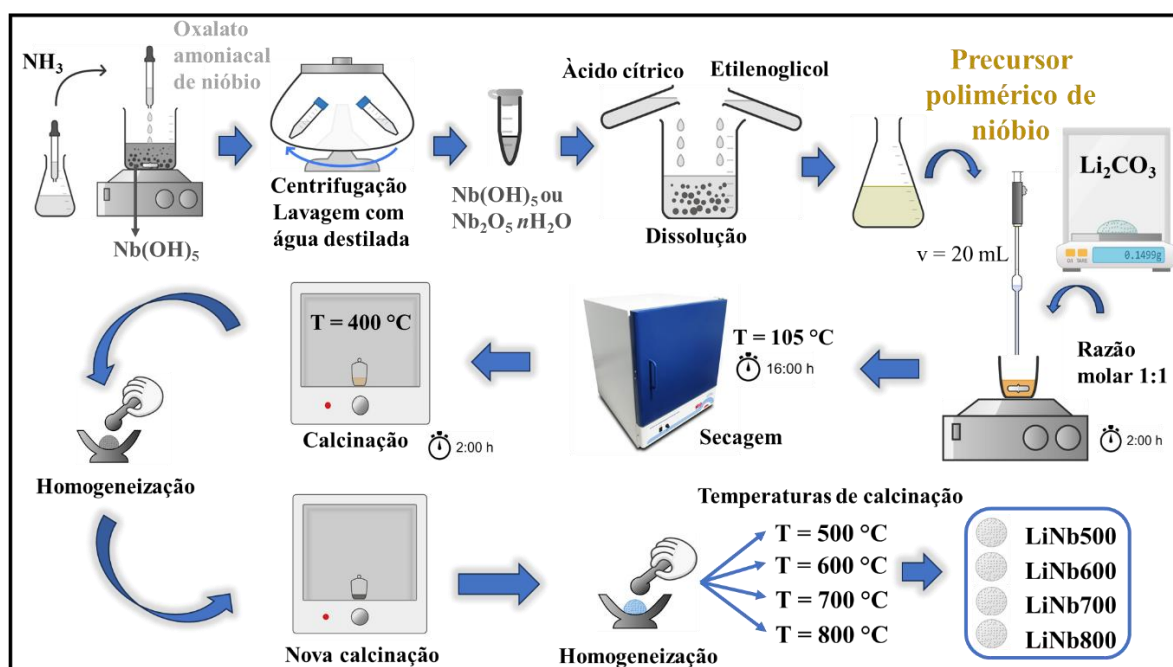


Figura 2.1. Representação esquemática do processo de síntese das amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800.

2.2.3. Caracterização das nanopartículas de LiNbO₃

2.2.3.1. Análise termogravimétrica

A temperatura de calcinação da síntese foi determinada por TG/DTG. As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador térmico simultâneo, Mettler-Toledo TGA-851e, em atmosfera de nitrogênio 5.0, razão de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, entre 30 °C e 800 °C.

2.2.3.2. Análise de difração de raios X (DRX)

A caracterização cristalográfica das amostras sintetizadas foi determinada por DRX utilizando o método de pó, em um aparelho Shimadzu XRD 7000, com fonte de radiação de Cu (K α) = 1,5406, 30 kV, 10 mA, fenda de 0,6 mm e ângulo de difração variando de 5 a 100°, em um passo de 0,02 °min⁻¹ e constante de tempo de 1 s. O programa X'Pert HighScore Plus foi utilizado para identificação das fases cristalinas.

Para o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, foi utilizado o software Fullprof, versão janeiro de 2023 (Rodriguez-Carvajal, 1993). Os principais parâmetros refinados foram: coordenadas atômicas (x , y e z); parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ); e fator ocupacional (Occ).

O ajuste de perfil dos picos de difração dos niobatos sintetizados foi realizado pela função Thompson-Cox-Hastings – TCHZ (Finger; Cox; Jephcoat, 1994). E a qualidade do refinamento foi monitorada pela diferença entre os picos de difração experimentais e teóricos pela linha residual ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$), e pelos indicadores de confiabilidade R (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} , χ^2).

2.2.3.3. Espectroscopia vibracional Raman

As medidas de Raman, na faixa entre 3500 e 50 cm⁻¹, foram realizadas em um microscópio Raman confocal DXR (Thermo Scientific). A radiação utilizada foi um laser de 532 nm (*Diode-Pumped, Solid State* - DPSS). O microscópio tinha uma resolução espectral de 5 cm⁻¹. Foi equipado com uma mesa motorizada que forneceu uma resolução espacial de 3 μ m (eixos x e y) e uma resolução de profundidade confocal de 2 μ m (eixo z). Uma abertura confocal de fenda de 50 μ m foi empregada para a coleta de dados. As amostras foram focalizadas usando uma objetiva de 10x. Os espectros individuais foram adquiridos acumulando 20 exposições, cada uma com um tempo de exposição de 3 (ou 5) segundos. Todos os experimentos espectroscópicos foram realizados à temperatura ambiente.

2.2.3.4. Bandgap óptico por espectroscopia UV-Vis de refletância difusa

Os espectros de UV-Vis por refletância foram coletados em equipamento espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600i, acomodando uma pequena quantidade dos materiais sintetizados em uma célula de alumínio com lente de quartzo. O sulfato de bário (BaSO_4 , Sigma-Aldrich, pureza > 99,9%) foi utilizado como padrão de refletância para coleta do branco. A região espectral limitou-se a 200 a 900 nm, usando para cada amostra, varreduras com velocidade de 5 nm s^{-1} .

2.2.3.5. Fotoluminescência (FL)

Os espectros de fotoluminescência foram coletados utilizando um equipamento com uma linha de laser 325 nm de He-Cd, potência de 15 mW. As amostras foram preparadas utilizando *drop-casting*, utilizando como solvente, o etanol, em substratos de Si ($0,5 \times 0,5 \text{ cm}$). Após cada deposição das nanopartículas, as amostras foram secas a 125°C por 5 min no ar atmosférico.

2.2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras de LiNbO_3 foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através de um microscópio FEI Quanta FEG250, operando em tensões e correntes aceleradas de 15 kV e 30 kV, respectivamente. Antes da análise, uma pequena parte das amostras ($\sim 30 \text{ mg}$) foi dispersa em acetona (2 mL) e sonicada por 3 min, em seguida a suspensão foi depositada gota a gota sobre o papel de alumínio sobre a superfície do *stub*.

2.2.3.7. Adsorção/Dessorção de N_2

As análises de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas utilizando o equipamento Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, EUA) a -196°C na faixa de pressão relativa de 0,01 - 1,0, sendo previamente degaseificadas a 140°C por 12 horas em condições de vácuo. A quantidade de material utilizada foi de aproximadamente 200 mg. A área superficial de cada material foi estimada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller), a distribuição do tamanho dos poros foi estimada pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) e o volume total dos poros foi obtido na faixa de pressão relativa de 0,95. A aquisição dos dados experimentais e o processamento dos dados foram obtidos por meio do software ASiQwin versão 5.21.

2.2.3.8. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Os estados químicos dos elementos na superfície da amostra foram investigados por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) – usando o espectrômetro de raios-X modelo Scienta-Omicron ESCA+, que é equipado com um monocromador, uma fonte de raios-X Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV), um analisador de hemisfério de alto desempenho (EAC-2000) e uma fonte de elétrons de baixa energia para remover o efeito da carga superficial em materiais isolantes. O ângulo de emissão de elétrons e o tamanho da área analisada foram de 54,7° e 200 μm^2 , respectivamente. Para todos os casos, a subtração de fundo padrão de Shirley foi empregada, e o pico de C 1s em 284,6 eV foi usado para a calibração da energia de ligação.

2.2.3.9. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

A forma e o tamanho das partículas de LiNb foram estudados por microscopia eletrônica de transmissão, primeiro deixando-as cair em uma grade de cobre descarregada por brilho (200 mesh) revestida com C (filme de suporte Excel, Nisshin EM Co.). A solução foi enxugada com papel de filtro e a grade foi completamente seca. As imagens foram adquiridas em um microscópio eletrônico de transmissão H-7650 (JEM-1400Flash Electron Microscope) (JEOL).

2.2.3.10. Performance fotocatalítica – LiNbO₃

O desempenho fotocatalítico das nanopartículas de niobato de lítio foi realizado pela adição de 50 mg de catalisador em 50 mL de corante Rodamina B (RhB) com concentração inicial de 5 mg·L⁻¹ (ppm) em um reator de quartzo sob luz UV. Primeiramente, cada sistema foi sonificado por 10 min utilizando uma máquina de lavar ultrassom com 42 kHz, e potência de saída de 160 W, no escuro, para obter o equilíbrio de adsorção. Em seguida, a suspensão foi submetida ao processo catalítico por 60 min usando o sistema fotocatalítico artesanal conforme mostrado na Figura S1, disponível no material suplementar, que contém quatro lâmpadas germicidas UVc com comprimento de onda de 253,7 nm (potência de saída = 15W cada), sob agitação magnética. A fotocatalise foi monitorada em intervalos de 10 min, onde 1,5 mL da suspensão foi coletada e centrifugada. A concentração do sobrenadante foi analisada por UV-Vis na faixa entre 190 e 800 nm. Finalmente, a eficiência da degradação fotocatalítica foi avaliada pela diminuição da absorção máxima do corante RhB em 554 nm.

Os espectros foram coletados por espectrômetro Shimadzu UV-Vis, modelo UV1800, com taxa de varredura de $5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3. Resultados e Discussão

Com o intuito de estabelecer as temperaturas de tratamento térmico do precursor polimérico, obtido a partir do método de Pechini modificado proposto neste estudo, realizou-se a análise termogravimétrica como apresentado na Figura S2, disponível no material suplementar.

Portanto, o perfil gráfico para as curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada, revelou que houve a ocorrência de três principais eventos de perda de massa no intervalo de 25 a 800 °C. O primeiro, em 83,33 °C, está relacionado à evaporação da água presente no gel, o segundo, em ~ 330 °C, à decomposição e combustão da matéria orgânica, e liberação dos gases oxigênio (O_2), gás carbônico (CO_2), derivados de compostos oxalatos e liberação de moléculas de água. Enquanto o terceiro e último, em ~ 575 °C, se deve à nucleação do produto desejado, ou seja, LiNbO_3 (Ito; Tsuyumoto, 2021; Liu; Xue, 2006).

Ao todo, a curva TG revelou uma perda de massa de aproximadamente 70%, o qual pode ser dividido em três principais estágios: (i) entre 30 e 186 °C, com perda de $\sim 7\%$, (ii) entre 186 e 507 °C, com a maior perda de massa, neste caso, $\sim 42\%$, e por fim, (iii) a partir de 620 °C, com perda de $\sim 20\%$, todos esses, concordantes com o reportado na literatura (Monteiro *et al.*, 2018).

No estudo realizado por Sanad e Toghan (2021), o NL foi sintetizado utilizando uma rota de combustão de um ácido carboxílico, nesse caso, o ácido tartárico como agente complexante, enquanto o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e o acetato de lítio diidratado ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como fonte de nióbio e lítio, respectivamente. Os autores relataram em seus resultados termograviméticos perda de massa total de 27%, com os picos encontrados em 238 °C e 275 °C atribuídos à evaporação de CO_2 e H_2O , apresentando perda de massa de 5,7%. O pico em 320 °C correspondeu à combustão dos grupos tartaratos e à eliminação de vapor de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Ademais, as reações de formação dos intermediários (LiO_2 e Nb_2O_5), assim como a nucleação e crescimento do NL, foram relacionadas aos eventos correspondentes às temperaturas 430 e 535 °C. Por fim, a perda de massa final ($\sim 5\%$), foi associada à cristalização completa do NL em 725 °C.

As informações cristalográficas dos materiais obtidos foram investigadas por difração de raios X, no intervalo 2θ entre 15° e 100° , como pode ser conferido na Figura 2.2.

A indexação do padrão de difração confirmou a formação do NL com elevado grau de pureza e cristalinidade para a amostra LiNb500. A presença de picos de difração nos ângulos 2θ 23,7°; 32,7°; 34,8°; 39,0°; 40,1°; 42,6°; 48,5°; 53,3°; 56,1°; 57,0°; 61,1° e 62,5°, correspondentes aos planos cristalinos (012), (104), (110), (006), (113), (202), (024), (116), (122), (018), (214) e (300), respectivamente, confirma a obtenção da estrutura trigonal e grupo espacial $R\bar{3}c$ do LiNbO_3 . Além disso, o perfil e intensidade dos picos de difração sugerem a obtenção de materiais com elevado grau de cristalinidade e ordem a curto e longo alcance na rede cristalina para LiNb500.

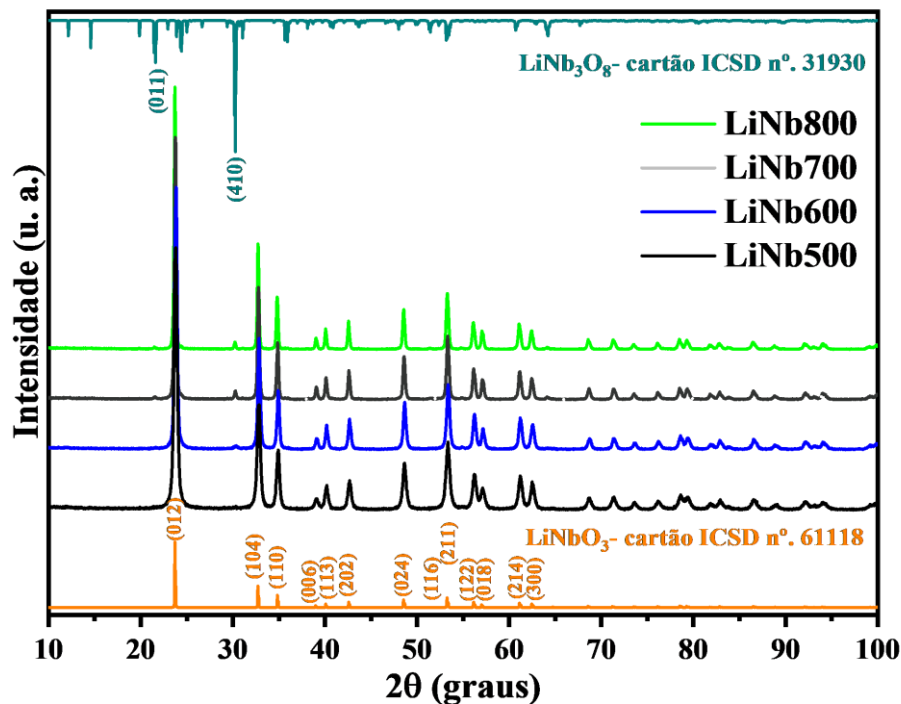


Figura 2.2. Padrões de DRX para os cristais de NL puros em diferentes temperaturas de calcinação, variando entre 500 e 800 °C, e para os cartões ICSD n° 61118 do LiNbO_3 e n° 31930 para o LiNb_3O_8 .

Todos os planos cristalográficos indexados estão em concordância com as informações contidas no cartão *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) n° 61118 (Abrahams; Marsh, 1986) e literatura consultada (Mazkad *et al.*, 2024; Yerlikaya *et al.*, 2016). Adicionalmente, baseado no perfil e intensidade dos picos de difração dos materiais, foi possível confirmar a presença de planos cristalográficos associados com a estrutura monoclinica do LiNb_3O_8 , $2\theta = 21,63^\circ$ (011) and $30,29^\circ$ (410), que apresenta grupo espacial $P1121/a$, para as amostras LiNb600, LiNb700 e LiNb800, bem como, observar a concordância com as informações cristalográficas contidas no cartão ICSD n°. 31930.

Yerlikaya *et al.* (2016) sintetizaram o NL utilizando o método de Pechini, porém, no procedimento adotado, o Li_2CO_3 foi adicionado na primeira etapa juntamente ao ácido cítrico, e posteriormente, o etilenoglicol, sob temperatura de 80 °C. A partir da análise por DRX, os autores concluíram que NL com fases puras foram obtidos nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C. Por outro lado, as amostras calcinadas à 450 °C e 500 °C apresentaram padrão amorfo e com mistura de polimorfos, respectivamente. Diferentemente, no presente estudo, preparou-se o precursor polimérico de nióbio com ácido cítrico e etilenoglicol, simultaneamente, à temperatura ambiente, e depois, procedeu-se à reação com a adição do Li_2CO_3 à 80 °C. Ou seja, o método empregado nesse estudo obteve a fase pura para o LiNbO_3 em menor temperatura de tratamento térmico (500 °C).

A investigação em detalhes dos dados cristalográficos foi realizada mediante o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando os padrões de difração experimentais das amostras sintetizadas e as informações cristalográficas contidas nos cartões ICSD 31930 e 61118, para as fases cristalinas LiNb_3O_8 e LiNbO_3 , respectivamente. Esse método se baseia no ajuste teórico do perfil e intensidade dos picos contidos no difratograma experimental (Y_{obs}), por meio da redução na diferença entre as informações experimentais e calculadas (Y_{cal}), ou seja, método dos mínimos quadrados (Carvalho *et al.*, 2021).

Na Figura 2.3(a-d), são apresentados graficamente os resultados para o refinamento estrutural para os NL puros: LiNb500 , LiNb600 , LiNb700 e LiNb800 . A partir desses resultados, foi possível confirmar que houve uma boa correlação do ajuste teórico frente aos padrões de difração experimentais – Y_{obs} , portanto, perfil, posição e intensidade dos picos, havendo pouco resíduo para o perfil gráfico apresentado (Shandilya *et al.*, 2012).

Os resultados dos parâmetros de rede $a = b = 5,1474 \text{ \AA}$ e $c = 13,8561$ (Tabela 1) estão condizentes com os reportados na literatura por Mazkad *et al.* (2023), que obtiveram $a = b = 5,146 \text{ \AA}$ e $c = 13,847 \text{ \AA}$, para o LiNbO_3 . Além disso, os autores estimaram que a estrutura cristalina do LiNbO_3 consiste em clusters octaedros $[\text{NbO}_6]$, que apresentam bordas compartilhadas ao longo do eixo c da célula unitária, onde os cátions Li^+ estão introduzidos nos interstícios octaédricos do cristal.

Por outro lado, o refinamento estrutural realizado para as amostras LiNb600 , LiNb700 e LiNb800 resultou na mistura de fases, como já previsto na análise inicial dos padrões de difração, neste caso, tendo a fase LiNbO_3 como fase majoritária, correspondendo

aos percentuais de 97,18%, 95,80% e 96,80%, respectivamente para as amostras LiNb600, LiNb700 e LiNb800. Enquanto para o LiNb_3O_8 , as referidas amostras apresentaram, respectivamente, os percentuais de 2,82%, 4,20% e 3,20%, o que indica que a temperatura de tratamento térmico resultou na variação estequiométrica de forma não linear com o aumento de 500 a 800 °C.

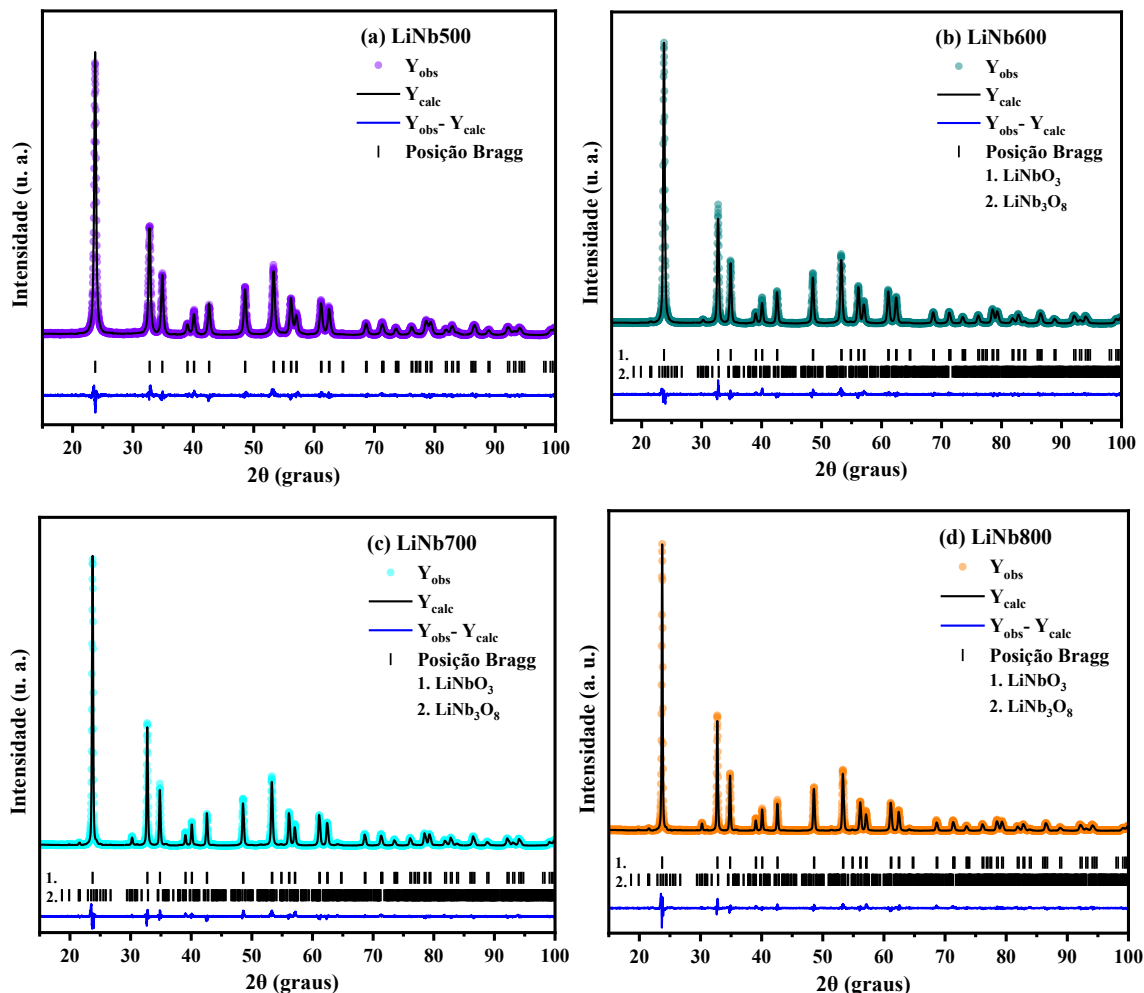


Figura 2.3. Gráficos do refinamento estrutural de Rietveld para (a) LiNb500, (b) LiNb600, (c) LiNb6700, e (d) LiNb800.

O efeito das condições empregadas no método de síntese também reflete nas mudanças estruturais observadas para os parâmetros de rede. Desta forma, como pode ser observado na Tabela 2.1, o volume de célula unitária para a fase LiNbO_3 foi de 318,0158 Å³ (LiNb500), 318,3119 Å³ (LiNb600), 318,1131 (LiNb700) Å³ e 318,1253 Å³ (LiNb800), enquanto para a fase LiNb_3O_8 foram 547,6776 Å³, 546,8197 Å³ e 546,8962 Å³, para as amostras LiNb600, LiNb700 e LiNb800, respectivamente. Em ambos os casos houve uma expansão do volume da célula unitária, confirmando o efeito da condensação das estruturas e

consequente redução dos defeitos cristalinos, vacâncias de átomos de oxigênio e remoção do carbono residual, presente na matriz após o processo de decomposição da fase orgânica, característica do método adotado na síntese dos materiais.

O tamanho de cristalito dos materiais foi estimado utilizando a equação de Scherrer, como apresentada na Equação 1, onde k , é a constante associada com a forma das partículas, neste caso, foi adotado $k = 0,91$, adotando-se partículas com formato aproximadamente esférico, e λ é o comprimento de onda da fonte de raios X, utilizado na aquisição dos padrões de difração. Portanto, foi adotado $\lambda_{Cu} = 0,15406$ nm, característico do ânodo de cobre, enquanto θ , corresponde ao ângulo de difração associado a cada plano cristalográfico identificado no padrão experimental das amostras.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Por fim, o termo β está relacionado com a contribuição da largura a meia altura dos picos de difração, que possuem contribuição do grau de cristalinidade das amostras, fator de espalhamento dos átomos, como também, a contribuição da microdeformação estrutural e alinhamento instrumental. O valor de β foi obtido a partir da Equação 2, adotando o refinamento estrutural dos padrões de difração das amostras (β_{exp}), corrigido a contribuição instrumental (β_{ins}), a partir das informações obtidas do refinamento estrutural do padrão de difração do hexaborreto de lantânio (LaB_6), coletado nas mesmas condições que os padrões de difração das amostras estudadas.

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2} \quad (2)$$

Como pode ser conferido na Tabela 2.1, o tamanho de cristalito sofreu aumento praticamente linear com o acréscimo da temperatura de tratamento térmico das amostras, neste caso, resultando nos valores de 22,1(1) nm, 26,8(1) nm, 38,3(6) nm e 45,3(8) nm, para a fase $LiNbO_3$, associado às temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para a fase $LiNb_3O_8$ no intervalo entre 600 °C e 700 °C, que resultaram nos valores de 19,6(4) nm e 40,7(8) nm, contudo, houve a compressão da célula unitária, para a amostra de obtida a 800 °C, que resultou no tamanho de cristalito de 36.8(3) nm.

Tabela 2.1. Resultados do refinamento estrutural de Rietveld, contendo os dados dos cristais, tamanho de cristalito, parâmetros estatísticos para as amostras sintetizadas nesse trabalho e os padrões de LiNbO_3 e LiNb_3O_8 , cartões ICSD n° 61118 e n° 31930, respectivamente.

Dados dos cristais	Samples							Cartão ICSD n° 61118	Cartão ICSD n° 31930
	LiNb500	LiNb600		LiNb700		LiNb800			
	LiNbO ₃	LiNbO ₃	LiNb ₃ O ₈	LiNbO ₃	LiNb ₃ O ₈	LiNbO ₃	LiNb ₃ O ₈		
SC	Trigonal	Trigonal	Monoclinic	Trigonal	Monoclinic	Trigonal	Monoclinic	Trigonal	Monoclinic
GE	<i>R-3c</i>	<i>R-3c</i>	<i>P121/a1</i>	<i>R-3c</i>	<i>P121/a1</i>	<i>R-3c</i>	<i>P121/a1</i>	<i>R-3c</i>	<i>P21/a</i>
a/Å	5,1487	5,1516	15,2623	5,1515	15,2579	5,1519	15,2700	5,1474	15,2620
b/Å	5,1487	5,1516	5,0319	5,1515	5,0300	5,1519	5,0336	5,1474	5,0330
c/Å	13,8521	13,8498	7,4722	13,8418	7,4646	13,8401	7,4540	13,8561	7,4570
α/°	90	90	90	90	90	90	90	90	90
β/°	90	90	107,37	90	107,35	90	107,34	90	107,34
γ/°	120	120	90	120	90	120	90	120	90
V/ Å ³	318,0158	318,3119	547,6776	318,1131	546,8197	318,1253	546,8962	317,9400	546,7700
D _{hkl} /nm	22,1(1)	26,8(6)	19,6(4)	38,3(6)	40,7(8)	45,3(8)	36,8(3)	-	-
Z	6	6	-	6	-	6	-	6	-
R _p	8,6	9,01	9,01	10,30	10,30	10,70	10,70	-	-
R _{wp}	11,6	12,30	12,30	13,70	13,70	14,20	14,20	-	-
χ ²	1,48	1,40	1,40	1,93	1,93	2,11	2,11	-	-
χ _R	100,0	97,18	2,82	95,80	4,20	96,80	3,20	-	-

Legenda: SC = sistema cristalino; GE = grupo espacial; V = volume da célula unitária; parâmetros de rede (a , b e c), ângulos (α , β , γ); Z = fórmulas por célula unitária; parâmetros de qualidade do refinamento Rietveld (R_p , R_{wp} , χ^2), D_{hkl} = tamanho de cristalito e χ_R = composição (%) de cada fase.

Os resultados indicaram que não há uma relação direta do tamanho de cristalito com o comprimento dos parâmetros de rede e volume de célula unitária. Além disso, nota-se claramente que houve a condensação das estruturas mediante o processo de densificação das partículas, o qual é acompanhado da eliminação do carbono residual, volatilização do lítio, redução de vacâncias de átomos de oxigênio, crescimento cristalográfico preferencial e redução dos espaços vazios entre os contornos de grão.

As propriedades vibracionais dos materiais obtidos foram estudadas, de forma complementar por espectroscopia vibracional Raman, como apresentado na Figura 2.4(a-b). De acordo com Savova; Savatinova e Liarokapis (2001), o LiNbO_3 com estrutura trigonal, possui grupo pontual $C3_v$ (3m), que possibilita, segundo a teoria de grupos, evidenciar modos óticos longitudinais (OL) e modos óticos transversais (OT), que resultam em quatro modos A_1 , cinco modos A_2 e nove modos E. Contudo, somente os modos A_1 e E, são ativos na espectroscopia Raman.

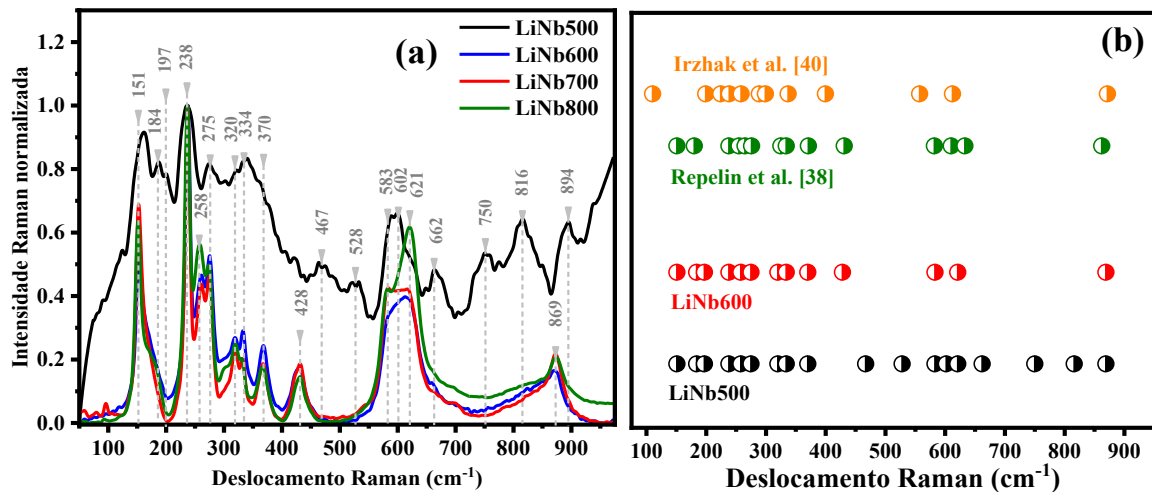


Figura 2.4. Espectro vibracional Raman para (a) as amostras experimentais de LiNb500, LiNb600, LiNb6700, e LiNb800, e (b) os reportados por Repelin *et al.* (1999) e Irzhak *et al.* (2022).

Portanto, a identificação e a intensidade das bandas de vibração associadas com a estrutura do LiNbO_3 são completamente relacionadas com as configurações do equipamento utilizado, uma vez que diversos trabalhos apresentam os espectros para o LiNb sob polarização $X(ZZ)Y$, $Z(YZ)X$, os quais permitem identificar os modos A_1 e E, respectivamente.

Além disso, a relação não estequiométrica do Li e Nb na composição das amostras pode influenciar significativamente a resolução e intensidade das bandas, principalmente na região próxima de 610 cm^{-1} e $270\text{-}480 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, as vibrações das ligações Nb-

O e movimento dos íons Li na rede cristalina. Partindo da análise gráfica dos espectros apresentados na Figura 2.4(a), é possível notar uma clara diferença para o espectro coletado para a amostra LiNb500, em comparação com os espectros coletados para as demais amostras no intervalo de 90 a 1100 cm^{-1} . Desta forma, confirmou-se bandas de vibração molecular nos valores de 151 cm^{-1} , 184 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 238 cm^{-1} , 275 cm^{-1} , 320 cm^{-1} , 334 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 467 cm^{-1} , 528 cm^{-1} , 583 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 621 cm^{-1} , 662 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 816 cm^{-1} e 894 cm^{-1} . Enquanto para as amostras LiNb600, LiNb700 e LiNb800, houve uma melhor definição das bandas de vibração, sendo estas, facilmente identificadas nos números de onda 151 cm^{-1} , 184 cm^{-1} , 238 cm^{-1} , 258 cm^{-1} , 275 cm^{-1} , 320 cm^{-1} , 334 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 428 cm^{-1} , 583 cm^{-1} , 621 cm^{-1} , e 869 cm^{-1} . Esses valores estão todos concordantes com os valores reportados na literatura para o LiNbO₃ (Irzhak *et al.*, 2022; Mouras *et al.*, 2001; Repelin *et al.*, 1999).

Suportados na literatura, os modos em 151-58 cm^{-1} estão relacionados aos movimentos das ligações Nb-O, presentes nos clusters [NbO₆] de simetria octaédrica, mais precisamente, aos movimentos relacionados a rede cristalina. Por outro lado, entre 275 cm^{-1} e 428 cm^{-1} , são identificadas bandas de vibração relacionadas aos estiramentos e deformações das ligações O-Li-O, enquanto em 538 cm^{-1} e 621 cm^{-1} , estão os estiramentos antissimétricos das ligações Nb-O, fortemente influenciados pelo comprimento e deformações dos ângulos de ligação. Em adição, as bandas identificadas para as amostras LiNb600, LiNb700, e LiNb800, apresentaram elevada semelhança, com exceção da região entre 583 cm^{-1} e 621 cm^{-1} , que são relacionadas com as vibrações dos clusters [NbO₆].

Portanto, o aumento da temperatura de tratamento térmico implica na cristalização dos materiais, já relatada na análise por difração de raios X, também é acompanhado pela lixiviação de lítio do *bulk* em temperaturas acima de 600 °C. Consequentemente, a intensidade e o perfil das bandas localizadas próximas a 600 cm^{-1} são alterados, devido à variação do comprimento da ligação, vacâncias de oxigênio, ocorrência de estados químicos Nb⁴⁺ e Nb⁵⁺ e parâmetros de rede para cristais de LiNbO₃.

Desta forma, sugerimos que a diferença observada para o espectro da amostra LiNb500, em comparação com as demais, se deva as propriedades luminescentes do material preparado a 500 °C, indicando a contribuição do carbono residual, resultado do tratamento térmico da resina polimérica, durante o processo de síntese dos materiais. Desta forma, essas

impurezas comportam-se como pontos quânticos de carbono, que contribuem com o acréscimo do efeito luminescente em virtude do confinamento quântico destes materiais.

Na Figura 2.4(b) estão apresentadas as posições das bandas de vibração identificadas nos espectros Raman das amostras LiNb500, LiNb600 e os modos vibracionais reportados por Repelin *et al.* (1999) e Irzhak *et al.* (2022). Onde, quase todos os modos vibracionais identificados para a amostra LiNb600 coincidem com a posição das bandas reportadas na literatura, confirmando assim a estrutura obtida. Além disso, em virtude da pequena quantidade da fase LiNb₃O₈, não foi possível identificar com clareza as vibrações moleculares nos espectros coletados para as amostras LiNb600, LiNb700 e LiNb800, o que pode ser uma limitação instrumental do equipamento utilizado.

As propriedades ópticas dos NL puros foram estudadas por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) utilizando o módulo de reflectância difusa. O espectro de UV-Vis obtido para as amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800, foram utilizados para calcular o valor do *bandgap* óptico (E_{gap}) empregando as relações das funções de Wood-Tauc e Kubelka e Munk-Aussing (Nobre *et al.*, 2019; Vierzicke *et al.*, 2015). Inicialmente, houve a conversão dos valores de comprimento de onda (λ) coletados em energia por fóton (E_{phot}), utilizando a equação de Planck modificada, apresentada na Equação 3. Nesta, h e c , correspondem a constante de Planck ($h = 4,135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$) e a velocidade da luz no vácuo ($c = 2,999 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$), respectivamente.

$$E_{\text{phot}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda} \quad (3)$$

A metodologia proposta Kubelka e Munk-Aussing (K-M) sugere que a absorção e a dispersão molar são fenômenos de primeira ordem, e que a reflectância depende dessas propriedades. O modelo K-M implica na conversão dos dados experimentais de reflectância percentual ($R\%$), como mostrados na Figura 2.5(a), na função de Kubelka-Munk [$F(R_{\infty})$], como expressa na Equação 4. Onde, k e s são, respectivamente, o coeficiente de absorção e o de dispersão molar, e R_{∞} representa a reflectância absoluta, associada a relação entre a radiação absorvida pelas amostras (R_{amostras}) e um padrão analítico ($R_{\text{padrão}}$). Neste estudo, foi utilizado o sulfato de bário - BaSO₄ (99.99% de pureza) como padrão de reflectância (Landi Jr *et al.*, 2022).

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (4)$$

A função de K-M, é equivalente ao coeficiente de absorção (α), também descrito no modelo de Wood-Tauc, conforme apresentado na Equação 5:

$$(h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1(h\nu - E_{gap}) \quad (5)$$

Onde, h é a constante de Planck, ν é a frequência, enquanto E_{gap} , é a energia de *bandgap*, e C_1 é a constante de proporcionalidade. O valor do expoente (n), denota a natureza das transições eletrônicas entre as bandas, ou seja, banda de valência (BV) e banda de condução (BC), que podem ser do tipo permitidas ou proibidas e diretas ou indiretas. Os valores de n assumem os seguintes valores: para transição permitida direta, $n = \frac{1}{2}$; transição proibida direta, $n = \frac{3}{2}$; transição permitida indireta, $n = 2$; e transição proibida indireta, $n = 3$ (Sumets *et al.*, 2021).

No estudo realizado por Boukhtouta *et al.* (2020), as propriedades eletrônicas e ópticas do niobato de lítio foram investigadas por First-principle computations, o qual foi possível determinar que a BV do LiNbO₃ está a -4,32 eV do nível de Fermi (0 eV), onde é composta majoritariamente pelas contribuições dos orbitais Nb 4d e O 2p. Por outro lado, a BC é composta majoritariamente pelas transições eletrônicas envolvendo os orbitais Nb 4d e Li 2p. Sendo as transições eletrônicas do tipo diretas permitidas ($n = \frac{1}{2}$) (Mansour; Bedjaoui; Trari, 2024).

Neste estudo, o valor de *bandgap* (E_{gap}) foi determinado utilizando a extrapolação da seção reta da curva paraboloide dos espectros obtidos experimentalmente, para os valores de $(h\nu)^2$ em função de energia do fóton - $E_{phot} (h\nu)$. Assim, a Figura 2.5(a-f) apresenta graficamente os espectros de UV-Vis por reflectância difusa, os espectros modificados e os respectivos valores de E_{gap} , como também o *band position energy* (valor de energia para as bandas BV e BC) para as amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800.

Notou-se a partir dos dados apresentados na Figura 2.5(a), com exceção da amostra LiNb500, que as amostras apresentaram altos valores de reflexão percentual para a região compreendida por fótons com comprimento de onda entre 800 nm e 400 nm, ou seja, região do espectro visível. Enquanto para a amostra LiNb500, a menor reflexão percentual exibida na mesma região está relacionada à absorção de fótons com comprimento de onda menor que 400 nm, o que pode estar relacionado à presença de defeitos intersticiais, deformações nos clusters [NbO₆] e carbono residual, proveniente do processo de tratamento térmico da resina polimérica.

Além disso, o aumento da temperatura de calcinação resultou no acréscimo dos valores de E_{gap} , até a 700 °C, onde o LiNb700 permaneceu com o mesmo valor de E_{gap} do LiNb800, ou seja, 4,07 eV. Enquanto para as amostras LiNb500 e LiNb600, o valor de E_{gap} encontrado foi de 3,95 eV e 4,04 eV, respectivamente.

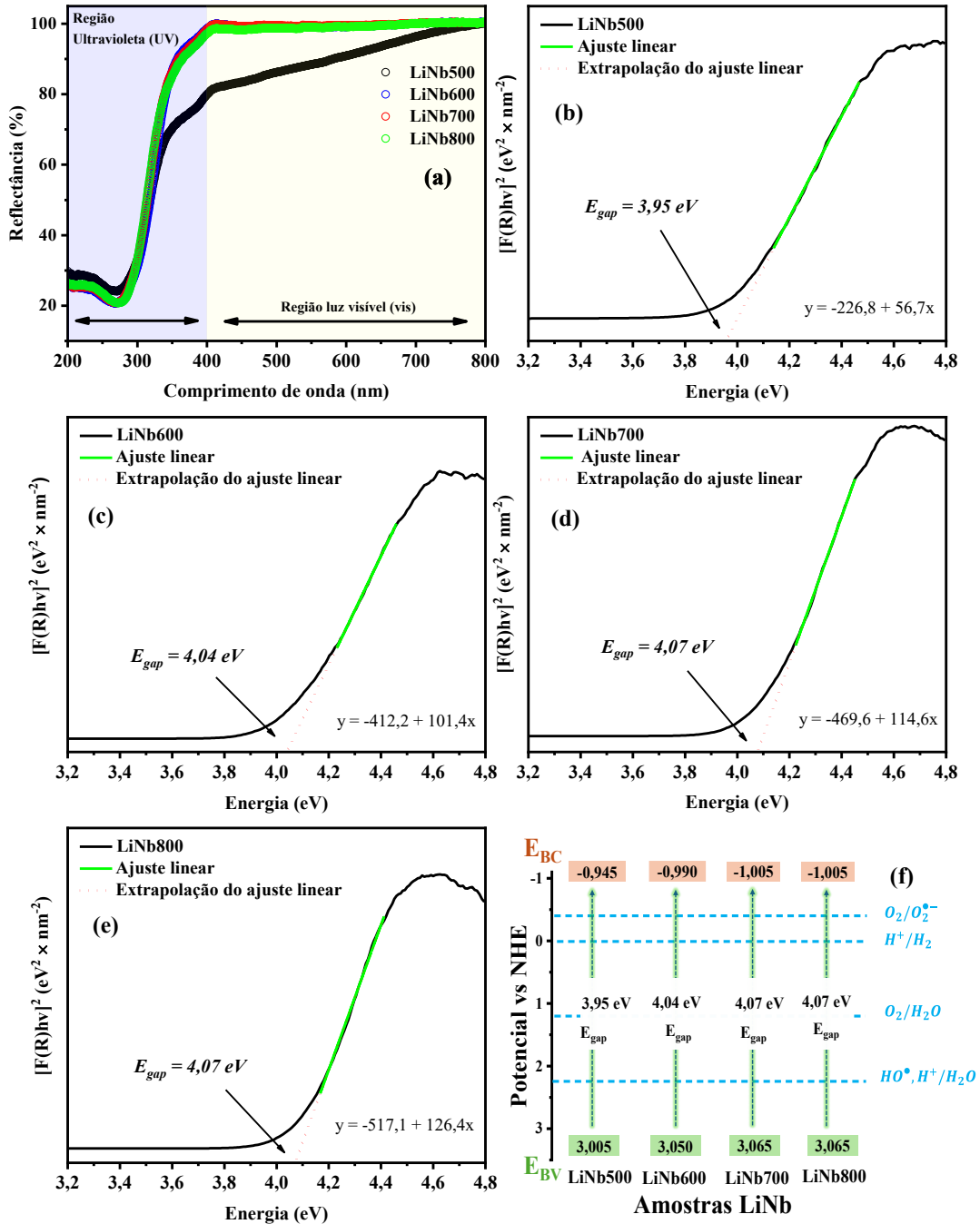


Figura 2.5. (a) UV-vis por reflectância difusa para todas as amostras; *bandgap* óptico- E_{gap} de b) LiNb500, c) LiNb600, d) LiNb700, e e) LiNb800, e (f) posição de energia para BV e BC de todas as amostras.

Como já esperado, os valores de *bandgap* para todas as amostras de NL sintetizadas exibem forte absorção de fótons com comprimento de onda na região do ultravioleta, concordando com as informações reportadas na literatura (Tabela 2.2). Zanatta (2022) reporta em seu estudo a variação do *bandgap* óptico experimental de um *single crystal* (único cristal) de LiNbO₃ com a elevação da temperatura no intervalo entre 80 e 800 K, onde foi possível notar um perfil quase exponencial para o decréscimo do E_{gap} em função do aumento da temperatura, decrescendo de 3,96 eV para 3,18 eV do menor para o maior valor de temperatura. Por outro lado, Sumets *et al.* (2021), relataram em seu estudo o valor de $E_{\text{gap}} = 4$ eV para filmes policristalinos de LiNbO₃ adotando transições eletrônicas do tipo diretas permitidas. Portanto, valores próximos dos obtidos neste estudo.

A Tabela 2.2 sumariza os valores de E_{gap} obtidos neste estudo e os reportados na literatura, com diferentes metodologias de síntese. Onde, é possível notar que embora sintetizado por diferentes métodos de síntese, o LiNbO₃ exibe *bandgap* óptico próximo de 4.0 eV, e que diversos fatores podem contribuir com as propriedades ópticas destes materiais, onde é possível destacar o tamanho de partícula, elementos dopantes e mistura de fases cristalinas. Além disso, os valores de *band gap* óptico para todos os materiais preparados sugerem aplicações fotocatalíticas com absorção de fótons na região UV, onde o par elétron/buraco é gerado quando a energia do fóton absorvido é igual ou maior que 3,95 eV, equivalente a 314 nm.

Tabela 2.2. Comparação dos valores de E_{gap} (eV) obtidos neste trabalho com a literatura.

Método de síntese	E_{gap} (eV)	Referência
Solgel	4,08	He <i>et al.</i> (2021)
Solgel	4,18	Li <i>et al.</i> (2020)
Solgel	3,96	Guithi <i>et al.</i> (2023)
Reação estado sólido	3,94	Guithi <i>et al.</i> (2023)
Reação estado sólido	4,08	Touach <i>et al.</i> (2017)
Pechini	4,00	Sanad e Toghan (2021)
Deposição de filme por laser	4,43	Shandilya <i>et al.</i> (2012)
LiNb500 - Pechini	3,95	Presente estudo
LiNb600 - Pechini	4,04	Presente estudo
LiNb700 - Pechini	4,07	Presente estudo
LiNb800 - Pechini	4,07	Presente estudo

Em estudo óptico realizado por Thierfelder *et al.* (2010), os autores afirmam que os dados experimentais de E_{gap} podem apresentar flutuações de valores. devido ao fato de que o processo de crescimento do cristal nas sínteses resulta em amostras que não apresentam a relação estequiométrica Li/Nb 1:1. com deficiências de íons Li^+ na estrutura. Além disso, vincula as variadas aplicações industriais. como as catalíticas, com as impurezas promovidas no cristal de NL, acarretando distorções nas ligações Li-O e Nb-O, defeitos cristalinos, vacâncias de átomos de oxigênio e microdeformação.

A partir dos resultados de espectroscopia de reflectância difusa foi possível obter as informações pertinentes aos potenciais das bandas de condução e valência, ou seja, E_{CB} e E_{VB} , respectivamente. Neste estudo, foram encontrados conforme a metodologia reportada por Mazkad *et al.* (2023), adotando-se as Equações 6 e 7.

$$E_{CB} = \chi - E_c - 0.5E_{gap} \quad (6)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_{gap} \quad (7)$$

Onde. χ é a eletronegatividade do niobato de lítio, obtida usando a Equação 8. Nesta, E_c é referente a energia dos elétrons livre na escala de hidrogênios ($E_c = 4,5$ eV), enquanto E_{gap} , é o valor da energia do *bandgap* do NL, obtido experimentalmente neste estudo. Os valores de $\chi(Li)$, $\chi(Nb)$ e $\chi(O)$ adotados, foram: 3,01 eV. 4,00 eV e 7,54 eV, respectivamente.

$$\chi(LiNbO_3) = \sqrt{\chi(Li) \times \chi(Nb) \times \chi(O)^3} \quad (8)$$

Os resultados obtidos para os potenciais E_{VB} e E_{CB} dos materiais sintetizados estão apresentados graficamente na Figura 2.5(f), na qual foram encontrados os valores de E_{CB} - 0,945; -0,990; -1,005 e -1,005 para as amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800, respectivamente. Enquanto para a E_{VB} foram respectivamente: 3,005 eV; 3,050 eV; 3,065 eV e 3,065 eV.

A partir dos dados apresentados, é notável que houve uma pequena variação para os potenciais E_{CB} e E_{VB} com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Desta forma, ao comparar os potenciais da amostra LiNb500 com os obtidos para a amostra LiNb800, observa-se que houve uma variação de 0,060 eV para ambos os potenciais. Nesse caso as transições eletrônicas em LiNb500 demandam de menor energia para o fóton absorvido acarretando o aumento da condutividade.

Uma vez na banda de condução, os elétrons fotoexcitados oportunizam a formação de radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$), pela redução das moléculas de O_2 . Portanto, como E_{CB} dos NL puros sintetizados apresentaram valores mais negativos do que o potencial vs NHE do par $O_2/O_2^{\bullet-}$ (-0.33 eV) a taxa de recombinação de cargas diminui, favorecendo a formação de radicais $O_2^{\bullet-}$. Enquanto na banda de valência, moléculas de água são oxidadas a radicais hidroxilos pelos buracos. Liu *et al.* (2016) afirmam que as transições eletrônicas para o NL geralmente ocorrem quando os elétrons dos orbitais O 2p do oxigênio presentes da BV migram para os orbitais Nb 4d do nióbio que se encontram na BC.

A análise dos estados químicos dos elementos presentes nas amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800 foi estudada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X excitados (XPS), conforme mostrado nas partes da Figura 2.6 (a-d). O espectro de *survey* para a faixa de 0 a 1100 eV está disponível na Figura 2.6 (a), onde foi possível identificar todos os picos associados aos elétrons dos orbitais dos elementos nióbio (Nb 3s, Nb 3p, Nb 3d, Nb 4s), lítio (Li 1s), carbono (C 1s) e oxigênio (O 1s, OKLL), com energias de ligação próximas a 205,59 eV, 208,44 eV, 528,70 eV, 53,98 eV e 59,18 eV, associados aos estados químicos Nb 3d_{5/2}, Nb 3d_{3/2}, O 1s, Li 1s e Nb 4s, respectivamente. Esses valores são consistentes com os relatados na literatura (Skryleva *et al.*, 2021).

Além disso, pode-se observar a partir dos espectros mostrados na Figura 2.6 (b), neste caso, os espectros de alta resolução de elétrons dos orbitais Nb 3d_{5/2} e 3d_{3/2}, que o aumento da temperatura adotada no tratamento térmico levou a uma redução gradual na intensidade dos picos associados às ligações de energia acima mencionadas. Esse comportamento também foi observado para os espectros de alta resolução para elétrons pertencentes aos estados químicos O 1s e Li 1s, que seguiram a mesma tendência. É essencial destacar que o pico associado ao estado de oxidação de C 1s é devido ao carbono residual do processo de tratamento térmico da solução precursora, bem como da fita de carbono utilizada na aquisição dos espectros XPS. Dada a possibilidade de afirmações inconsistentes sobre o conteúdo real e as implicações da presença de carbono de cada uma das fontes mencionadas, nenhuma declaração foi feita sobre o estado químico de C 1s.

Para investigar em detalhes a composição dos estados químicos dos elementos lítio, nióbio, e oxigênio, os espectros de alta resolução foram deconvoluídos para os picos associados às espécies O 1s, Nb 3d e Li 1s, como pode ser visto nas partes da Figura 2.7 (a-l). Com base nas informações apresentadas, é possível notar que a amostra LiNb600

apresentou a maior composição para os estados Nb^{4+} , neste caso, 68,74%, enquanto a amostra LiNb500 foi a que resultou no menor percentual, sendo equivalente a 48,08% (Yu *et al.*, 2024). Por outro lado, para o estado químico Nb^{5+} , o maior percentual foi obtido para a amostra LiNb500 (51,98%), sendo que a amostra LiNb600 apresentou o menor percentual, ou seja, 31,26%.

Os espectros de alta resolução para o estado químico de O 1s revelaram aumento da assimetria no pico centrado em aproximadamente 529 eV. Quando deconvoluídos, se observa a presença de três curvas, designadas bandas I, II e III, para a faixa de energia entre 525 e 535 eV. De acordo com a literatura, a banda mais intensa (I), localizada em aproximadamente 529 eV, deve-se ao estado químico do oxigênio no óxido metálico, mais especificamente, à ligação Nb-O-Nb. Por outro lado, a banda denotada II é comumente relatada como associada a vacâncias de oxigênio (Ov). Em contraste, a banda III está relacionada ao oxigênio em grupos hidroxila ou à formação de ligações O-Li. As deconvoluções também revelam que a amostra LiNb600 apresenta o menor percentual associado às vacâncias de oxigênio, o que pode estar relacionado à transição de fase, como já relatado na análise de difração de raios-X (Kim *et al.*, 2017).

Na Figura 2.7 (i-l), os espectros deconvoluídos para os estados químicos Li 1s e Nb 4s estão disponíveis para visualização. O maior percentual para o estado Li 1s foi obtido para a amostra LiNb600, ou seja, 25,33%, o que corrobora as informações apresentadas na Figura 2.7(f), que revela que essa amostra possui o maior percentual de oxigênio do tipo Li-O. O menor percentual apresentado foi o da amostra LiNb500, correspondendo a 16,06%.

Chen *et al.* (2022) reportaram em seu trabalho o espectro de XPS de nanopartículas de Nb_2O_5 decoradas com nanotubos de carbono, e associaram as três bandas obtidas para a deconvolução do estado C 1s, neste caso, nos valores de energia de ligação próximos a 285,4 eV, 286 eV e 288,5 eV, como estando respectivamente associadas às ligações C-C, C-O, O-C=O, respectivamente.

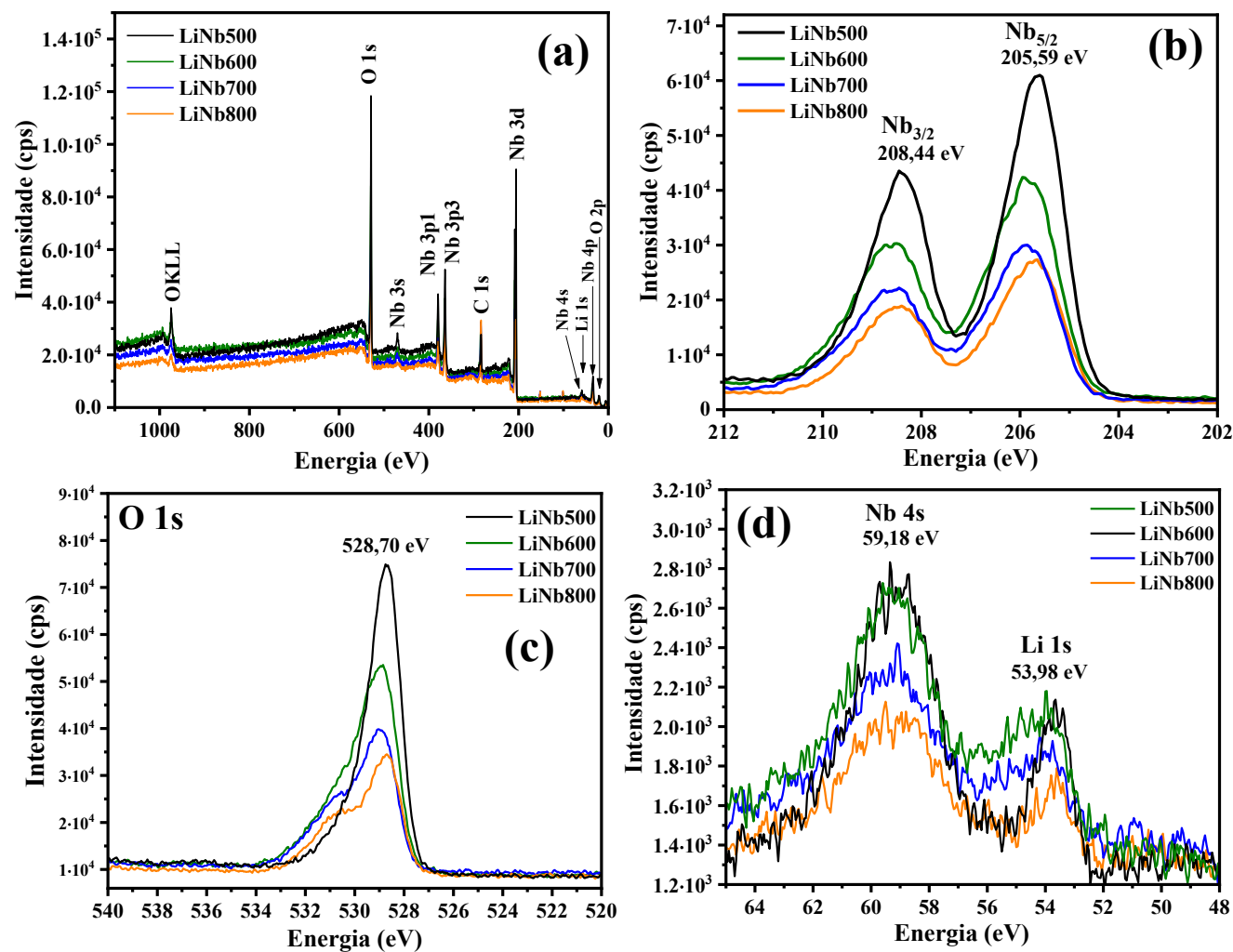


Figura 2.6.(a) espectro survey XPS e espectro de alta resolução de (b) Nb 3d, (c) O1s, (d) Li 4s, e Nb 4s, para LiNb500, LiNb600, LiNb700, e LiNb800.

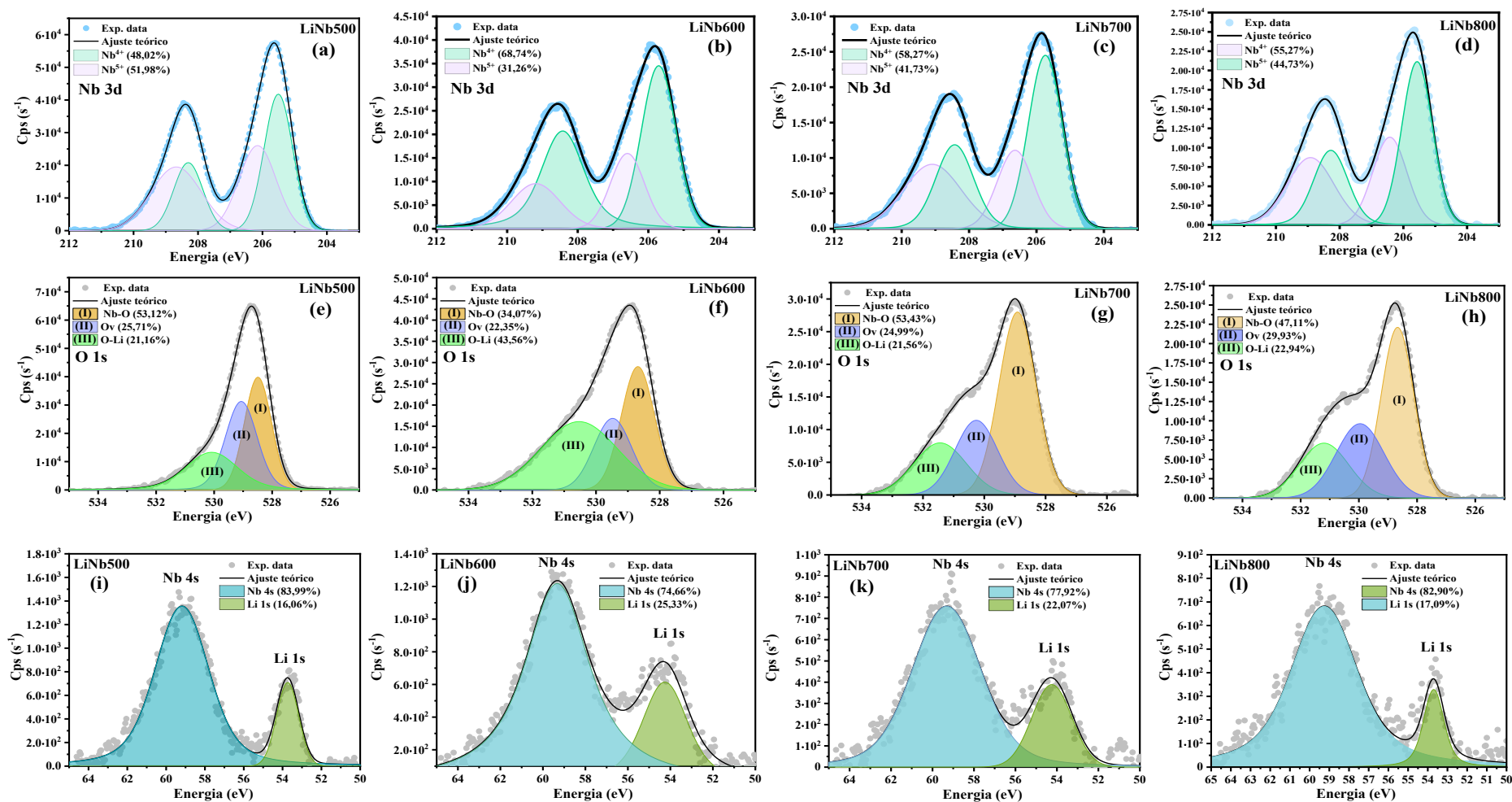


Figura 2.7. Deconvolução do espectro de alta resolução de (a-d) Nb 3d, (e-h) O1s, (i-l) Li 1s e Nb 4s para LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800.

Sabe-se que materiais baseados em niobatos de metais alcalinos $MNbO_3$ ($M = Li, Na$ e K) exibem propriedades luminescentes na região do ultravioleta, sendo estas propriedades, relacionadas à composição estequiométrica, tamanho e formato de partícula e ocorrência de mistura de polimorfos. Portanto, os espectros de Fotoluminescência (FL) obtidos para os NL estão dispostos na Figura 2.8(a), enquanto as deconvoluções dos espectros para as amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800, podem ser visualizadas nas Figuras 2.8 (b-e). A partir das emissões fotoluminescentes, foi plotado o diagrama de cromaticidade CIE 1931, disponível na Figura 2.8(f).

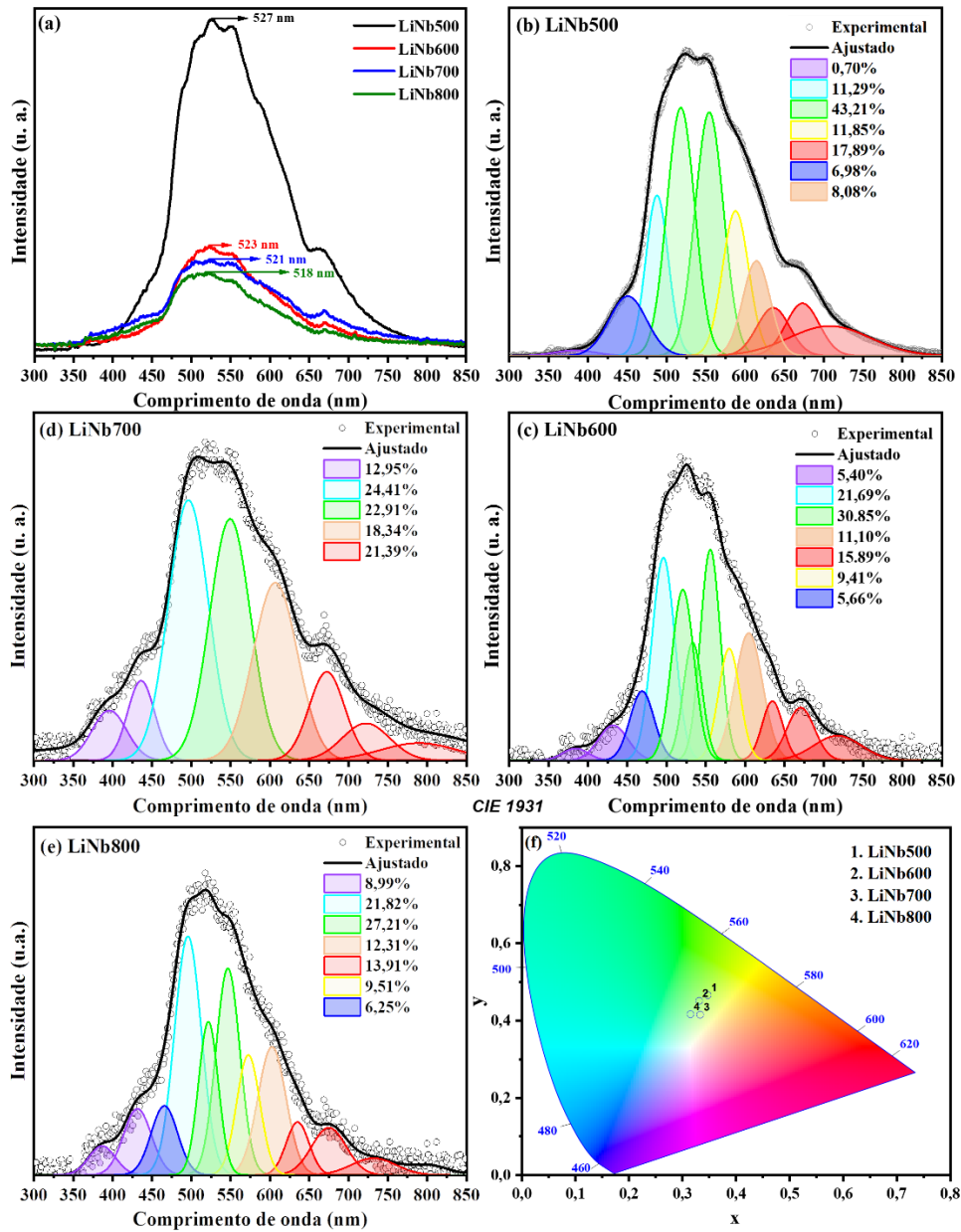


Figura 2.8. Espectros de a) FL dos NLs, e os deconvoluídos para b) LiNb500, c) LiNb600, d) LiNb700, e) LiNb800, e f) diagrama de cromaticidade CIE 1931 das amostras sintetizadas.

Com base nos espectros de fotoluminescência, foi possível observar diferenças nas intensidades e a diminuição dos máximos de emissão para os NL, com o acréscimo da temperatura de calcinação. A literatura reporta que a emissão luminescente dos cristais de NL apresenta uma intensa banda de emissão ~ 520 nm, que se deve aos elétrons fotoexcitados, principalmente os relacionados aos orbitais dos átomos de nióbio e oxigênio, além disso, ao defeito antisítio Nb_{Li}^{4+} , que se trata de íons Nb^{4+} localizados nos sítios dos íons Li^+ , concordando com as afirmações apresentadas na análise do XPS (Murillo *et al.*, 2016; Ocón *et al.*, 2014).

Neste estudo, sugerimos que a emissão luminescente se deve à relação estequiométrica entre Li:Nb, o que corrobora os resultados obtidos na difração de raios X e espectroscopia Raman. Enquanto a redução do máximo de emissão está relacionada com a eliminação de carbono residual da estrutura, o que justifica a amostra preparada a 500 °C possuir maior intensidade de emissão luminescente. Portanto, uma vez aprisionados em poros e cavidades da matriz do niobato de lítio, atuam como pontos quânticos confinados, potencializando o efeito dos antisítios, consequentemente, as propriedades luminescentes.

A elevação da temperatura de tratamento térmico resultou no *quenching* luminescente para as amostras LiNb600, LiNb700 e LiNb800, em virtude da redução do carbono presente na matriz, resultando no aumento da organização estrutural a curto e longo alcance dos materiais pela condensação dos cristais, seguido da eliminação de vacâncias de átomos de oxigênio, e consequente formação da fase $LiNb_3O_8$ pela evaporação do lítio da estrutura.

Zheng; Tao; Yang (2024) relataram o avanço tecnológico ao longo das últimas décadas em virtude do estudo de pontos quânticos, principalmente os pontos de carbono. Esses materiais exibem facilidade em serem preparados por diferentes rotas de síntese, além de potencializarem a performance luminescente de materiais fósforos, pela heterojunção ou decoração destes materiais, por tratamento térmico de resinas poliméricas no preparo de óxidos metálicos.

Murillo *et al.* (2016) reportaram a dopagem química de monocristais de niobato de lítio com íons zinco, obtidos pelo método de Czochralski, onde as propriedades estruturais e ópticas foram estudadas em detalhes. Os autores observaram mudanças significativas na intensidade das bandas de vibração molecular na espectroscopia Raman, como também, variações nas gaussianas obtidas a partir da deconvolução dos espectros de FL em

decorrência da inserção dos íons Zn^{2+} na rede cristalina tridimensional do niobato de lítio. Além disso, reportaram três principais emissões no espectro de FL com gaussianas que exibiram o máximo de emissão nos comprimentos de onda 418 nm, 440 nm e 488 nm, sendo o 440 nm, o mais intenso, assemelhando-se ao máximo centrado na região da cor ciano, reportado neste estudo.

A partir das coordenadas CIE 1931 (x;y) do gráfico de cromaticidade apresentado na Figura 2.8(f), neste caso, obtendo os valores de LiNb500 (0,3472; 0,4656), LiNb600 (0,3313; 0,4509), LiNb700 (0,3331; 0,4150) e LiNb800 (0,3149; 0,4163), foi possível estimar a temperatura de cor correlacionada, que serve como um parâmetro de qualidade da luz, mediante Equação 9 (Min *et al.*, 2022).

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520.33 \quad (9)$$

onde $n = \frac{(x-x_e)}{(y-y_e)}$. x_e e y_e iguais a 0,3320 e 0,1858, respectivamente. Enquanto x e y são as coordenadas CIE de cor.

Os valores de CCT para os NL foram os seguintes: LiNb500 – 5160 K, LiNb600 – 5538 K, LiNb700 – 5488 K, e LiNb800 – 5160 K. Todas as amostras apresentaram emissão fotoluminescente em cores neutras, acima de 5000 K, o que significa que os NL sintetizados neste estudo emitem luz branca fria (Nguyen; Ebrahim; Stylianou, 2018).

A análise morfológica dos LiNb foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e pelo espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) dos elementos Nb e O, como apresentadas as imagens da Figura 2.9(a-d). Com base nas imagens apresentadas nas Figuras 2.9(a), 2.9(c), 2.9(e) e 2.9(g), é possível notar que para todas as amostras obtidas pela rota de síntese proposta neste estudo, houve a formação de nanopartículas aglomeradas, que resultaram em estruturas micrométricas em formato de colmeias, onde é possível notar uma elevada densidade de poros com dimensões micro e submicro. Essa morfologia é comumente relatada para materiais sintetizados pelo método de Pechini e sol-gel com modificações.

Neste estudo, utilizou-se uma resina oriunda da mistura entre etileno glicol e ácido cítrico em meio aquoso, contendo os íons Nb^{4+} e Li^+ , sendo o carbonato de lítio, a fonte de íons lítio. Durante a formação da resina por policondensação das cadeias carbônicas, moléculas de gás carbônico foram aprisionadas, e ao sofrer decomposição térmica, resultou na obtenção de estruturas porosas assemelhando-se a scaffolds ou colmeias. Para a amostra LiNb500, como já reportado nas demais técnicas de caracterização, ocorreu o

aprisionamento de carbono residual na forma de pontos quânticos, embora não tenha sido oportuno verificar pela técnica de difração de raios X, espectroscopia Raman e UV-vis dados que suportassem essas afirmações.

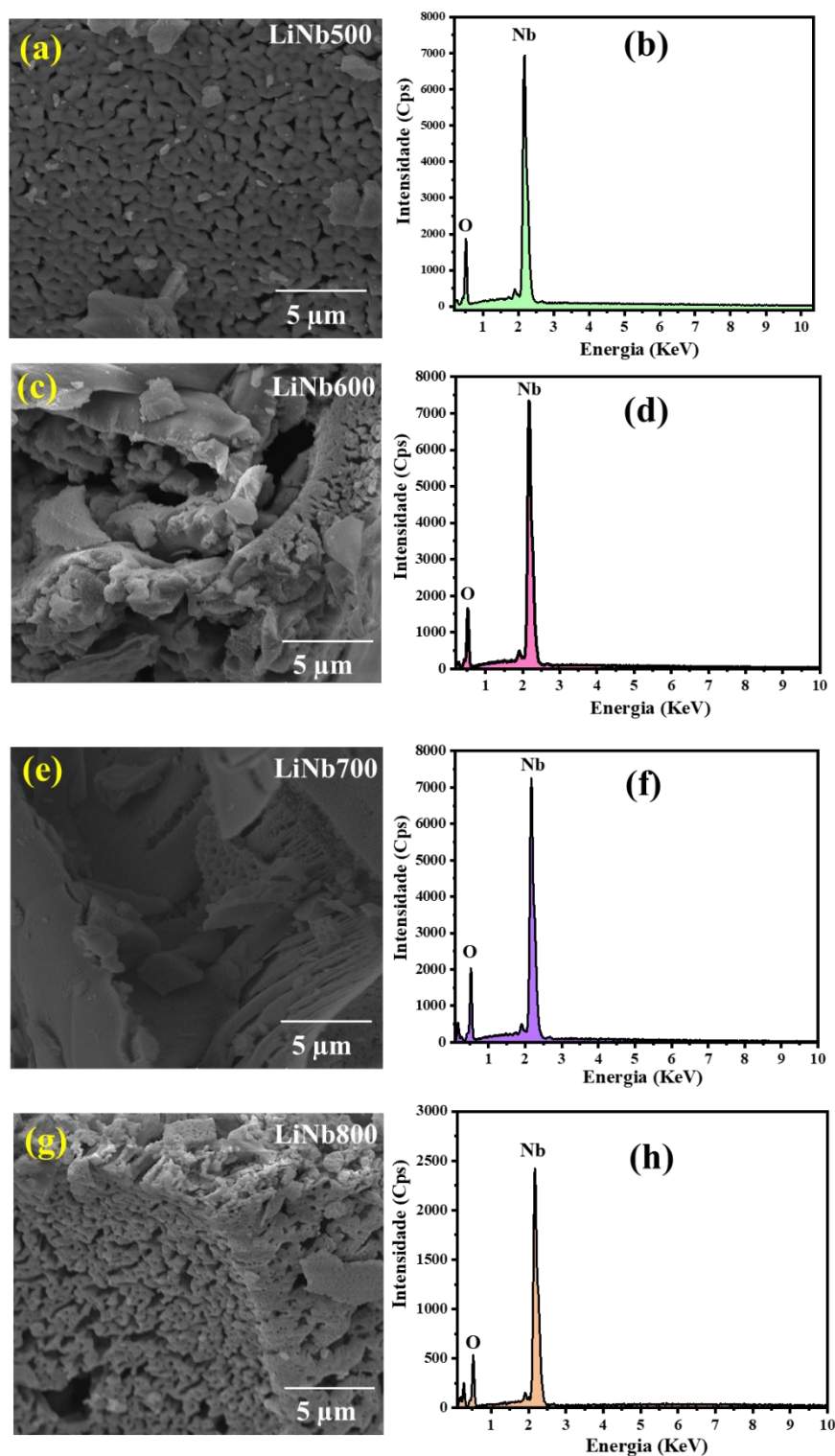


Figura 2.9. Imagens de MEV e os espectros de EDX de (a e b) LiNb500, (c e d) LiNb600, (e e f) LiNb700, e (g e h) LiNb800.

Bokov *et al.* (2021) reportaram em seu estudo, a importância da formação de aerogéis na síntese de nanomateriais porosos, partindo do método sol-gel ou Pechini, onde a reação de policondensação ocorre geralmente pela reação entre os grupos hidroxilos, o qual resulta na formação da resina e liberação de moléculas de água como produto. A obtenção de materiais porosos, também foram relatados por Liu *et al.* (2020), usando como fase orgânica, o ácido poliacrílico, glicerol e óxido propileno, o qual oportunizou a formação de hidróxidos de metais de transição monolíticos, com porosidade semelhante ao observado neste estudo.

O mapa dos elementos, apresentados na Figura 2.9(b), 2.9(d), 2.9(f) e 2.9(h), revelou a presença dos picos de energia dispersiva para as emissões de $OK\alpha$ e $NbL\alpha$, nos valores de energia de 0,523 KeV e 2,17 KeV, respectivamente. Em virtude do uso da fita de carbono para depositar as amostras sobre os stubs, a intensidade do pico do $CK\alpha$ em 0,277 KeV foi negligenciado durante a aquisição dos dados. Além disso, o lítio, sendo o elemento mais leve, não foi detectável em MEV/EDS.

A análise morfológica complementar foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme mostrado em partes da Figura 2.10 (a-h). Com base nas informações obtidas, nanopartículas com formas irregulares de poliedros foram obtidas com sucesso para todas as amostras preparadas. Neste caso, exibindo uma distribuição de tamanho que variou entre 8 e 107 nm. Como esperado, o aumento da temperatura implicou na condensação das nanopartículas, resultando no crescimento e agrupamento de cristais, como pode ser visto na Figura 2.10 (a-b).

Observa-se ainda uma maior densidade de partículas com dimensões menores que 20 nm para a amostra LiNb500. Esta informação é consistente com o que foi relatado na análise de refinamento estrutural Rietveld, onde os tamanhos de cristalitos para as amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800 foram, respectivamente, 22,1 (1) nm, 26,8 (6) nm, 38,3 (6) nm e 45,3 (8) nm. Para as medições de 100 partículas das imagens MET, a média de 19,2 (3) nm, 32,5 (2) nm, 42,4 (4) nm e 55,6 (7) nm foi obtida para as amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800, respectivamente.

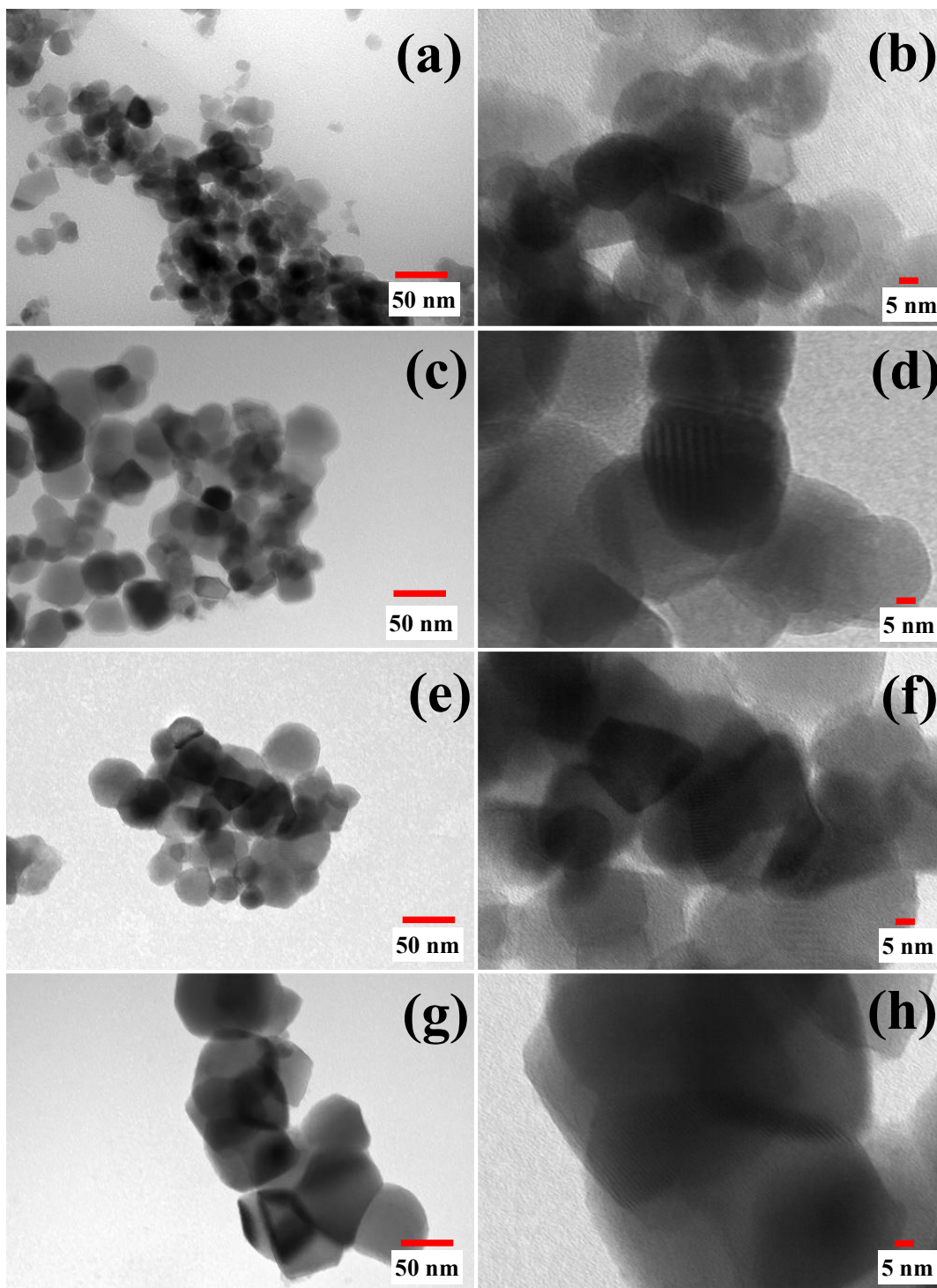


Figura 2.10. Imagens de MET das amostras (a e b) LiNb500, (c e d) LiNb600, (e e f) LiNb700, e (g e h) LiNb800.

As isotermas de fisiosorção de N_2 obtidas para as amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800 estão apresentadas na Figura 2.11(a-d). Assim como a distribuição do volume e área de poro estão apresentadas na Figura S3(a-b), disponível no material suplementar.

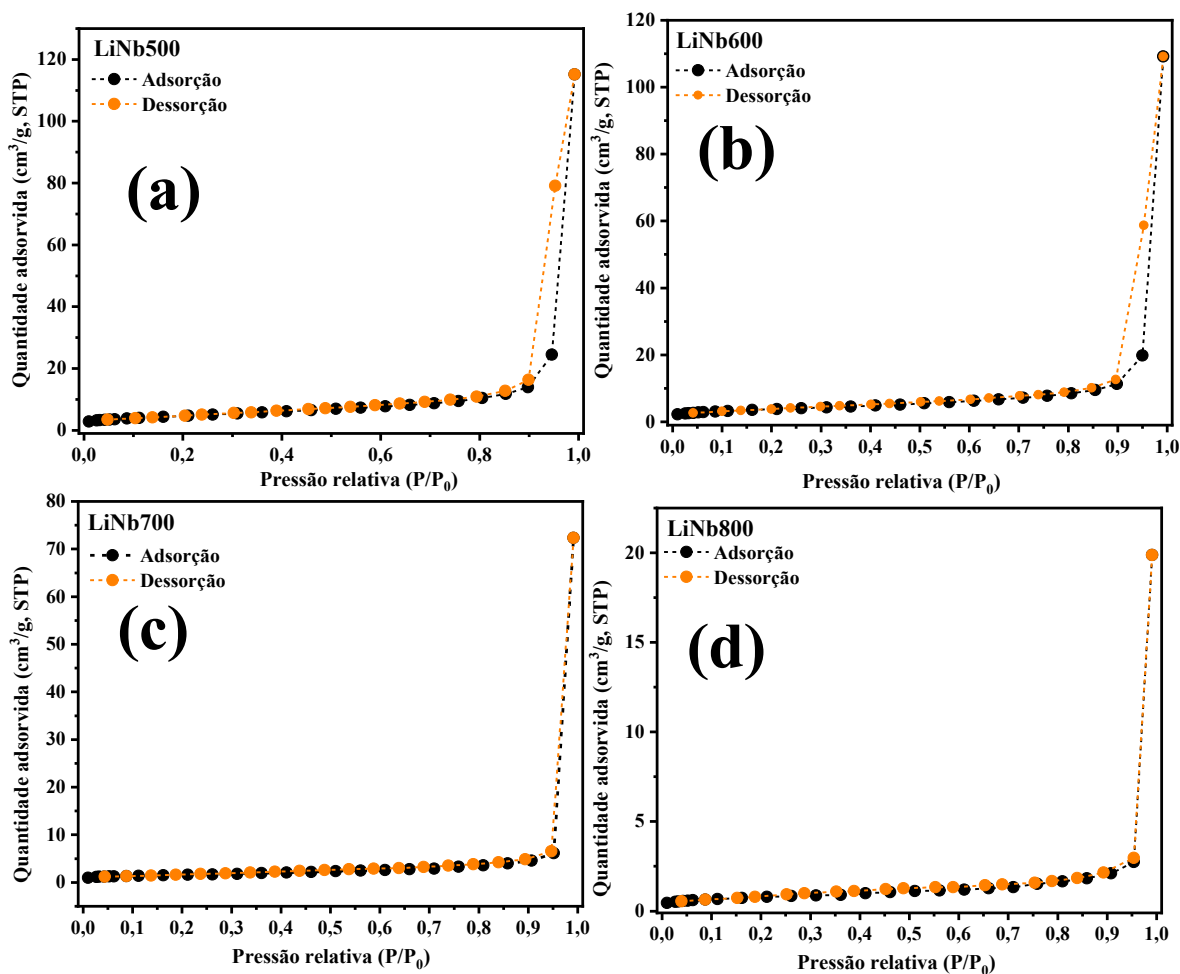


Figura 2.11. Isotermas de fisiosorção N₂ para as amostras (a) LiNb500, (b) LiNb600, (c) LiNb700, e (d) LiNb800.

Partindo do perfil dos gráficos de adsorção/desorção de N₂ obtidos, é possível classificar, segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), os niobatos de lítio sintetizados como sendo materiais mesoporosos, e possuem como característica isotermas do tipo-IV, concordando com as observações apresentadas na análise por MEV. As informações complementares, neste caso, relativas à área superficial específica, o volume de poro e diâmetro de poro, foram obtidas pelos métodos desenvolvidos por Brunauer-Emmett-Teller (BET), e Barrett, Joyner, and Halenda (BJH), onde os resultados estão sumarizados na Tabela 2.3.

Com base nas informações contidas na Tabela 2.3, nota-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico implicou na redução da área superficial específica, na ordem LiNb500 (16,64 m²·g⁻¹), LiNb600 (13,22 m²·g⁻¹), LiNb700 (5,62 m²·g⁻¹) e LiNb800 (2,71 m²·g⁻¹). A mesma tendência foi observada para o volume de poro, que resultou nos

valores de $0,038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, para $0,038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $0,009 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,004 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, para as amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800. Diferentemente, o tamanho de poro não apresentou uma tendência linear com o aumento da temperatura, confirmando as informações já apresentadas por microscopia eletrônica de varredura, onde é possível notar uma elevada densidade de poros e cavidades nos materiais, contudo, exibem formato irregular, o que implica diretamente nos valores de tamanho de poro observados.

Tabela 2.3. Área superficial pelo método BET e volume e tamanho de poro pelo método BJH.

Parâmetros	Materiais			
	LiNb500	LiNb600	LiNb700	LiNb800
Área superficial: $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BET)	16,64	13,22	5,62	2,71
Volume de poro: $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (BJH)	0,038	0,031	0,009	0,004
Tamanho de poro: Å (BJH)	31,22	39,09	33,20	31,31

O comportamento verificado para a área superficial e volume de poro é justificado pela recristalização e sinterização das nanopartículas em estruturas maiores, o que aumenta o tamanho de partícula, contudo, reduzindo, consequentemente, a área superficial e volume dos poros. Krýsa *et al.* (2004) relataram um perfil similar para o tratamento térmico adotado na síntese de nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2), adotando as temperaturas de 300°C , 600°C e 900°C , o qual implicou na redução da área superficial específica de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $< 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Por outro lado, Zhu; Oda e Tanaka (2014) relataram o tratamento térmico de amostras de niobato de lítio compostas por um único cristal ($1,5 \times 1,5 \times 1,5 \text{ mm}^3$), pó ($50 \mu\text{m}$ em média) e policristal, submetidas a pré-tratamento nas temperaturas de 1233 K por 1 h ou 9 h em vácuo (10^{-5} Pa). Portanto, obtendo materiais com área superficial igual a $0,063 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o LiNbO_3 sem tratamento térmico e $0,047 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ com pré-tratamento na temperatura de 1233 K por 9 h . Os autores afirmam que o tratamento térmico adotado possibilita a mudança dos estados de oxidação do Nb^{5+} para Nb^{4+} , paralelamente, ocorre a lixiviação do lítio, possibilitando a formação de outros polimorfos do niobato de lítio, como também, óxido de lítio.

A performance fotocatalítica dos niobatos de lítio na fotodegradação do corante rodamina B (RhB) sob exposição a luz ultravioleta está apresentado em partes da Figura 2.12(a-f).

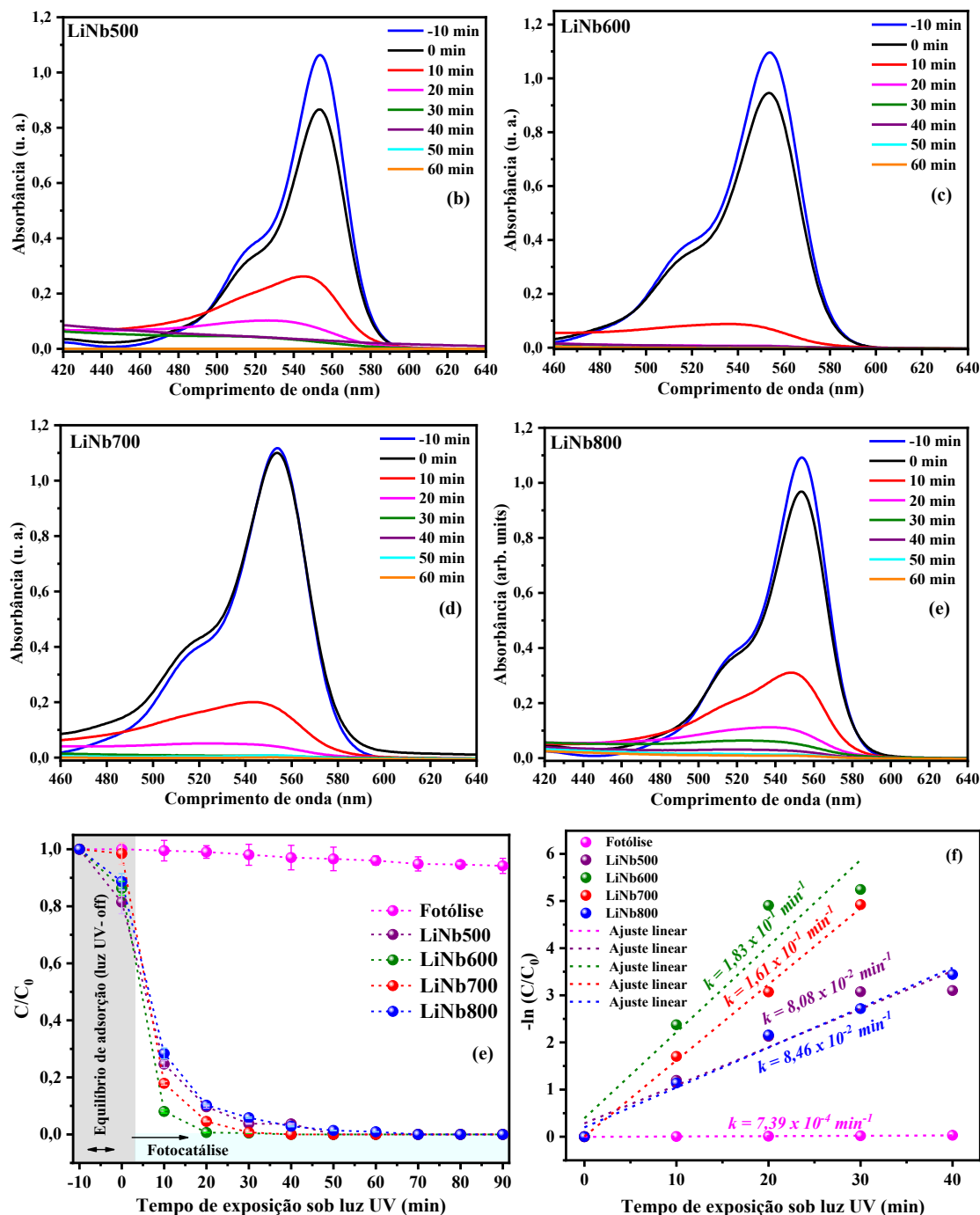


Figura 2.12. Resultados fotocatalíticos de UV-Vis para os NL puros: a) LiNb500, b) LiNb600, c) LiNb700 e d) LiNb800; e) gráfico C/C_0 vs tempo (min) e f) ajuste linear para a reação cinética de primeiro grau em função do tempo (min).

O corante RhB possui forte absorção molecular no comprimento de onda em 554 nm, resultado das transições eletrônicas características do grupo cromóforo pertencente a classes

dos xantenos, presente na cadeia carbônica do composto. Assim, o decréscimo acentuado da absorção em 554 nm ao longo dos 60 minutos de exposição, como mostrado nas Figuras 2.12(a-d), evidencia que as amostras LiNb500, LiNb600, LiNb700 e LiNb800, exibem potencial promissor na descoloração do corante RhB em meio aquoso.

Outro fato interessante, se deve ao intervalo entre os tempos de -10 min e 0 min, o qual indica o quanto os catalisadores empregados desempenham no processo de adsorção das moléculas do corante sobre sua superfície, poros ou cavidades, uma vez que esse período, decorre da agitação ultrassônica da suspensão, na ausência de luz ultravioleta. Desta forma, nota-se que as amostras preparadas nas temperaturas de 500 °C, 600 °C e 800 °C, apresentaram percentual de redução do máximo de absorção em aproximadamente 18%, 12% e 11% para as amostras LiNb500, LiNb600 e LiNb800, respectivamente. Enquanto o percentual de adsorção exibido pela amostra LiNb700, não foi significativo.

Para fins de comparação, o experimento de capacidade de adsorção da amostra de LiNb600 foi realizado adotando-se um tempo de experimento de 60 min, 50 mg de catalisador e 50 mL de corante RhB (5 mg·L⁻¹), como pode ser visto na Figura S4, disponível no material suplementar, indicando que 10 min é o suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção.

A partir dos valores obtidos dos espectros dispostos nas Figuras 2.12(a-d), foi possível plotar o gráfico da Figura 2.12(e), na qual consta a degradação relativa para cada tempo de exposição (em minutos) para as amostras. Nesta referida figura, foi inserido o resultado obtido para o ensaio de exposição da solução de RhB à radiação ultravioleta na ausência do catalisador, ensaio este denominado de fotólise. O padrão de degradação seguiu o modelo cinético proposto por Langmuir-Hinshelwood, matematicamente apresentado na Equação 10.

$$-\ln \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) = k_{app} t \quad (10)$$

onde k_{app} é a constante de velocidade aparente, C_0 é a concentração inicial e C a concentração residual da solução do corante RhB.

Assim, valor de k_{app} foi determinado a partir do coeficiente angular, dos dados obtidos pelo plot de $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ vs tempo de exposição sob irradiação à luz UV, como

apresentado na Figura 2.12(f). Enquanto o tempo de meia-vida das reações envolvidas ($t_{1/2}$), foi obtido pela relação apresentada na Equação 11.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 0,5}{k_{app}}. \quad (11)$$

Esses resultados, também sumarizados na Tabela 2.4, revelam que todas as amostras obtidas neste estudo, exibiram resultados satisfatórios no processo de descoloração das moléculas do corante RhB, ao comparado com o perfil exibido para a reação conduzida na ausência dos catalisadores. Sendo a fotólise, o experimento que resultou em apenas 3,98% ao fim de 60 min de exposição UVc, confirmando a elevada estabilidade das moléculas do corante quando expostas à radiação UVc, classificando-o como um poluente orgânico persistente em meio aquoso.

Tabela 2.4. Valores % de descoloração da RhB nos tempos de 20; 40 e 60 min de exposição, constante de velocidade (k_{app}) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) das fotocatalises realizadas, utilizando os NL sintetizados.

ID	Desc. (%) at 20 min	Desc. (%) at 40 min	Desc. (%) at 60 min	k_{app} $\times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2}$ (min)	Ref.
Fotólise	0,97	2,91	3,98	0,0739	937,95	Este trabalho
LiNb500	90,31	96,33	100	8,08	8,58	Este trabalho
LiNb600	99,36	100	100	18,3	3,79	Este trabalho
LiNb700	95,43	100	100	16,1	4,31	Este trabalho
LiNb800	89,74	97,16	99,08	8,46	8,19	Este trabalho
LiNbO ₃	-	-	~14,20	3,78	18,33	Mazkad <i>et al.</i> (2023)
LiNbO ₃	-	-	~25,0	-	-	Wang <i>et al.</i> (2017)
LiNbO ₃	-	-	~4,00	0,07	-	Singh <i>et al.</i> (2021)
Ag/LiNbO ₃	-	-	~40,0	1,30	-	Singh <i>et al.</i> (2021)
KNbO ₃	-	-	~61,15	-	-	Li <i>et al.</i> , (2013)
NaNbO ₃	-	~60,15	-	-	7,91	Fernandes <i>et al.</i> , (2023)

Legenda: ID = identificação; Desc. = descoloração; k_{app} = constante de velocidade aparentes; $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida, Ref. = referência.

Em contraponto, houve uma clara evolução do percentual de descoloração das moléculas do corante RhB quando adicionado as amostras LiNb600, LiNb700, LiNb800 e LiNb500 como fotocatalisador, onde no tempo de 40 min de exposição à radiação UVc, os valores de degradação percentual foram: 100%, 100%, 97,16% e 96,33%, respectivamente.

Dentre os niobatos de lítio preparados, o LiNb600 foi o que exibiu o melhor desempenho fotocatalítico, $k_{app} = 1,83 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, conseqüentemente, o menor tempo de meia-vida, ou seja, 3,79 min. Desta forma, é possível destacar que os processos oxidativos promovidos pelo LiNb600 são equivalentes a 250 vezes mais rápido quando comparado com a fotólise, na qual resultou no $t_{1/2}$ de 937,95 min.

Embora tenha sido a amostra LiNb600, a que desempenhou melhor performance dentre as obtidas neste estudo, o LiNb500, LiNb700 e LiNb800 comportaram-se como catalisadores efetivos para a referida finalidade. Correspondendo aos seguintes valores de $k_{app} = 8,08 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $1,61 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $8,46 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, o qual resultaram em $t_{1/2}$ igual a 8,58 min; 4,31 min e 8,19 min, respectivamente. Para todos os casos, o tempo de meia-vida obtido foi 110 vezes mais efetivo ao ser comparado com o desempenho obtido para a fotólise.

Os NLs produzidos neste trabalho, apresentaram eficiência equivalente ou superior ao comparado com os niobatos de metais alcalinos reportados na literatura (Fernandes *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2013; Mazkad *et al.*, 2023; Zhu; Oda; Tanaka, 2014). Por exemplo, no estudo realizado por Mazkad *et al.* (2023), adotando o método de estado sólido para o preparo dos materiais, os autores reportaram a performance catalítica dos NL na degradação do RhB, obtendo apenas ~ 20% de degradação ao fim de 80 min de exposição à radiação UV, considerando as seguintes condições de análise: 100 mg de catalisador, 100 mL de corante com $C_0 = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. irradiados por uma lâmpada (125 W) com agitação magnética com rotação de 7000 rpm.

A influência do pH inicial da solução do corante RhB no processo fotocatalítico foi investigada no intervalo de 3 a 11, como pode ser conferido na Figura 2.13(a-b), neste caso, adotando-se o catalisador LiNb600 nos ensaios realizados. Além disso, para auxiliar na discussão dos resultados obtidos, foi investigado o ponto de carga zero do LiNb600, no intervalo de pH entre 3 e 11, como pode ser conferido na Figura S5, disponível no material suplementar. É importante destacar que as condições adotadas foram: 50 mg de catalisador, 50 mL de RhB ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), e tempo de exposição à radiação UVc de 90 min.

De acordo com as curvas observadas nos gráficos C/C_0 vs tempo (Fig. 2.13a) e o $-\ln(C/C_0)$ vs tempo (Fig. 2.13b), o pH = 7 apresentou melhor performance para os processos oxidativos envolvidos na descoloração do corante RhB em meio aquoso. Neste caso, obtendo 100 % de descoloração de RhB em 60 minutos exposição. Comparando esses resultados com os obtidos para os valores de pH = 3, 5, 9 e 11, as taxas de descoloração foram de 86,23%, 96,21%, 98,46% e 97,58%, respectivamente.

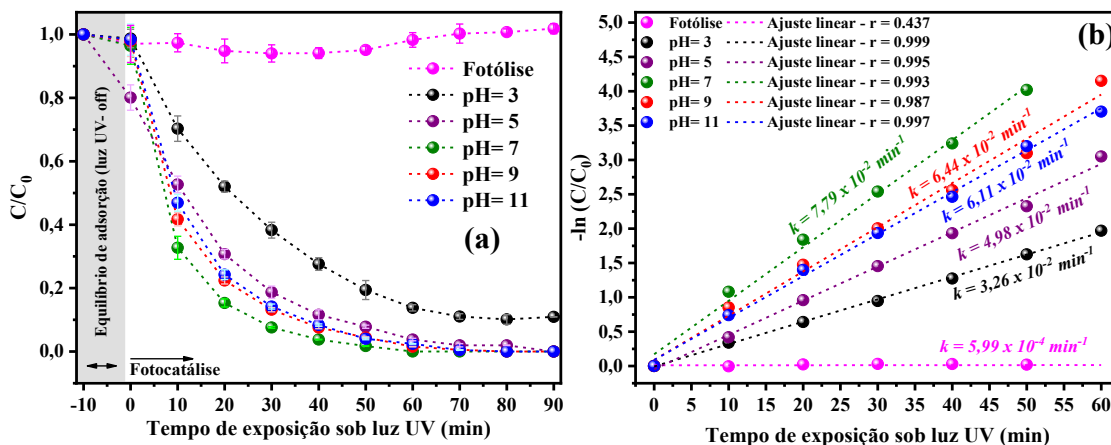


Figura 2.13. Performance fotocatalítica de LiNb600 na descoloração da solução do corante RhB em diferentes pH iniciais e a linearização dos dados para obtenção da constante de velocidade k_{app} .

Os valores de k_{app} para os pH = 3, 5, 7, 9 e 11, foram: $3,26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $4,98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $7,79 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $6,44 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $6,11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Destaca-se, portanto, o pH = 7, como melhor performance, o qual resultou no k_{app} 2.39 vezes maior que o pH = 3, que apresentou a menor taxa de descoloração da RhB. Nota-se ainda que dentre os pHs ácidos (3 e 5) e básicos (9 e 11), os últimos apresentaram uma leve vantagem na performance.

Como reportado na literatura, a RhB é um corante catiônico (RhB^+) em pH menor que 3,7, e existe na forma zwitteriônica em pHs acima desse valor (Maggu; Singla; Basu, 2024). Portanto, baseados nos dados apresentados, é possível sugerir que a carga catiônica do RhB^+ promove o efeito de redução da interação com a superfície do catalisador em pHs abaixo desses valores, ocasionando a diminuição da eficiência fotocatalítica do LiNb600 em pH = 3.

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) determinado para o LiNb600 no intervalo de pH entre 3 e 11, foi de 6,95. Onde, constatou-se que a superfície do catalisador encontrou-se negativamente carregada entre os pHs 3 e 6,94, o que favorece a adsorção de espécies

catiônicas. Por outro lado, entre os pHs 6,96 e 11, o catalisador apresenta uma superfície positivamente carregada.

Esse resultado está de acordo com o reportado por Xu; Ma (2021), o qual relatam a fotodegradação do corante RhB por fotocatalise assistida por ultrassom, utilizando o dióxido de titânio como catalisador. Os autores revelaram que obtiveram a melhor performance utilizando o pH = 7, e reforçam que em faixas de pH muito ácidos ou muito básicos, a fotodegradação desse corante é desfavorável, em virtude do seu caráter anfotérico. Ou seja, possui carga positiva em pHs baixos e carga negativa em pHs fortemente básicos. O excesso dessas cargas inibe a adsorção das moléculas do corante pelo catalisador, tornando o pH neutro o mais favorável para sua degradação, em virtude da melhor absorção de fótons e à formação de radicais pelo semiconductor.

A influência da dosagem do catalisador e da concentração inicial do corante RhB foi investigada conforme apresentado graficamente na Figura 2.14 (a-b). Como pode ser visto na Figura 14 (a), a adição de 25 mg do catalisador, ou seja, LiNb600, ao meio de reação, neste caso usando 50 mL de solução de corante RhB em $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 7 e um tempo final de 90 min, resultou em uma porcentagem de descoloração de 71,85%. O aumento da massa do catalisador para 37,5 mg resultou em um acréscimo de 3,29% no desempenho, atingindo 75,14% de descoloração do corante RhB após 90 min de exposição.

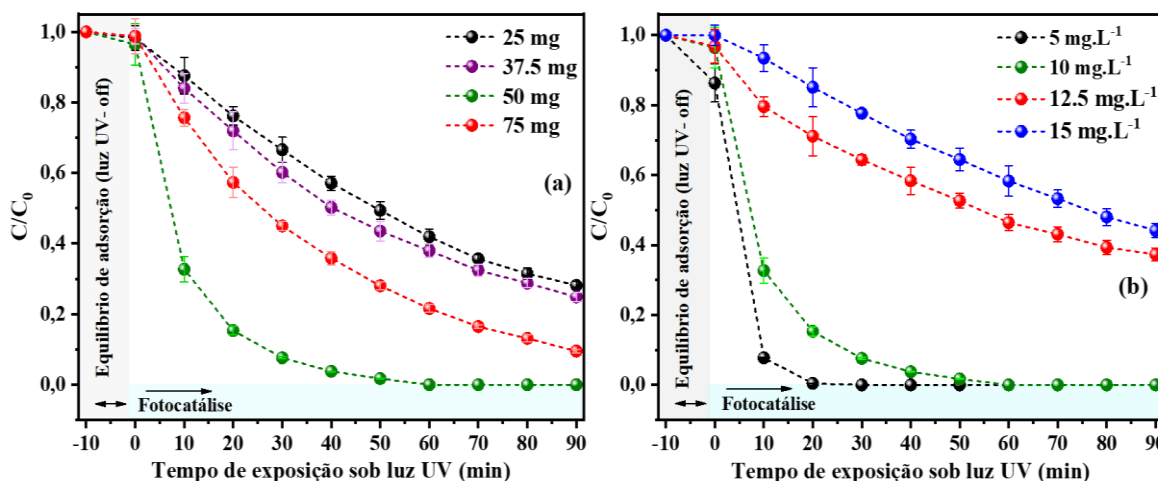


Figura 2.14. Performance fotocatalítica de LiNb600 sob (a) diferentes dosagens de catalisador e (b) diferentes concentrações iniciais de corante RhB.

A melhor performance foi obtida para a massa de catalisador de 50 mg, em que foi confirmada a descoloração completa do corante RhB. No entanto, o aumento da massa para 75 mg resultou em uma redução para 90,5% no desempenho. Esse comportamento se deve

ao efeito de redução do processo de transferência de massa do catalisador no meio de reação, bem como à diminuição da absorção de fótons pelas nanopartículas LiNb600, inviabilizando os processos oxidativos e, assim, levando à redução do desempenho nas reações envolvidas.

Os dados apresentados graficamente na Figura 14 (b) revelam que o experimento conduzido com 50 mL de solução corante RhB sob diferentes concentrações iniciais, mantendo a massa do catalisador igual a 50 mg, condição otimizada nos experimentos descritos anteriormente, e pH = 7, resultou em descoloração total da solução quando $C_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 30 e 60 min de exposição à radiação UVc, respectivamente. Diferentemente, ao investigar a influência de C_0 igual a $12,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, houve descoloração de 62,68% e 55,81%, respectivamente, considerando os 90 min de exposição à radiação UVc.

A redução observada para concentrações acima de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ deve-se ao maior número de moléculas de corante no meio reacional, o que promove, além da saturação dos sítios ativos na superfície do catalisador, a redução da transmitância da radiação UVc no meio reacional, reduzindo a absorção de fótons pelas nanopartículas. Comportamento semelhante foi relatado por Zulmajdi *et al.* (2020), utilizando nanopartículas de TiO_2 na degradação fotocatalítica de diferentes corantes têxteis sob radiação ultravioleta, em que foi observada uma redução significativa na porcentagem de descoloração da solução com o aumento da concentração do corante no meio de reação.

A contribuição das espécies radicalares, buracos e elétrons na performance fotocatalítica do corante RhB foi investigada mediante adição dos seguintes compostos inibidores: ácido ascórbico – AA, como capturador de elétrons (e^-); benzoquinona – BQ, como capturador de radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$); oxalato de amônio – OA, como capturador de buracos (h^+); e álcool terc-butilico – TB, como capturador de radicais hidroxilos ($\text{HO}^\bullet$). Além disso, foi estudada a ausência de oxigenação (SO – sem oxigenação), no processo fotocatalítico, enquanto SC se refere à fotocatalise realizada sem capturador. Os parâmetros de análise utilizados foram: 50 mg do catalisador LiNb600, 50 mL de RhB, com C_0 igual a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 7, e concentração dos inibidores $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A Figura 2.15(a) apresenta graficamente o plot de C/C_0 vs tempo de exposição para as fotocatalises realizadas no estudo dos inibidores radicalares. Além disso, b) o percentual de redução da performance fotocatalítica em função dos capturadores, no tempo fixo de 60 min para fins de comparação, c) e d) a porcentagem de descoloração do corante RhB no

estudo de cátions e ânions comuns normalmente encontrados em sistemas reais de águas residuais, e e) a representação esquemática para os processos oxidativos envolvidos na degradação da molécula do corante RhB pelo catalisador LiNb600.

Com base nos resultados obtidos em 60 minutos, é possível notar que o ensaio realizado na ausência de capturador resultou na completa descoloração da solução do corante RhB. Enquanto para os capturadores AA, BQ, OA, TB, a taxa de descoloração foi de 30,62%; 34,53%; 49,43% e 88,45%, respectivamente. Além disso, o ensaio de fotocatalise sem oxigenação, com o intuito de reduzir o oxigênio dissolvido O_2 no meio, resultou em uma taxa de descoloração de 64,61%. Logo, confirmou-se que as principais espécies envolvidas na oxidação das moléculas do corante RhB são os e^- , h^+ e os $O_2^{\bullet-}$, gerados a partir da promoção de elétrons da BV para a BC, a partir dos fótons com comprimento de onda em 253,7 nm (4,88 eV), absorvidos.

Para investigar a contribuição de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e ânions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-}) comuns em águas residuais no desempenho fotocatalítico da amostra LiNb600, optou-se por realizar o ensaio mantendo as condições de: 50 mL de solução de RhB com $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 7, 50 mg de catalisador e tempo de reação de 90 min de exposição à radiação UVc. Para todos os casos, foi utilizado $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ da espécie química, obtendo-se os resultados conforme mostrado na Figura 2.15 (c-d).

Portanto, confirma-se que houve uma pequena redução no desempenho fotocatalítico, resultando em percentuais de 84,51%, 92,45%, 92,74% e 100%, respectivamente, para os íons Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ . Por outro lado, para os testes realizados com os ânions, os percentuais resultaram em 84,51% (NO_3^-), 84,87% (Cl^-), 97,41% (SO_4^{2-}), e 97,83% (CO_3^{2-}).

Sugere-se que a interação dos cátions potássio e magnésio com a matriz de niobato de lítio contribui para a redução da interação eletrostática com as moléculas do corante RhB, o que é favorecido principalmente pelo ataque de h^+ e $O_2^{\bullet-}$ nas cadeias carbônicas do corante RhB. O mesmo ocorre com os ânions adicionados ao meio de reação, que, na presença de íons nitrato e cloreto, reduzem a interação eletrostática favorecida pelos grupos dietilamino e ácidos carboxílicos da molécula de corante RhB.

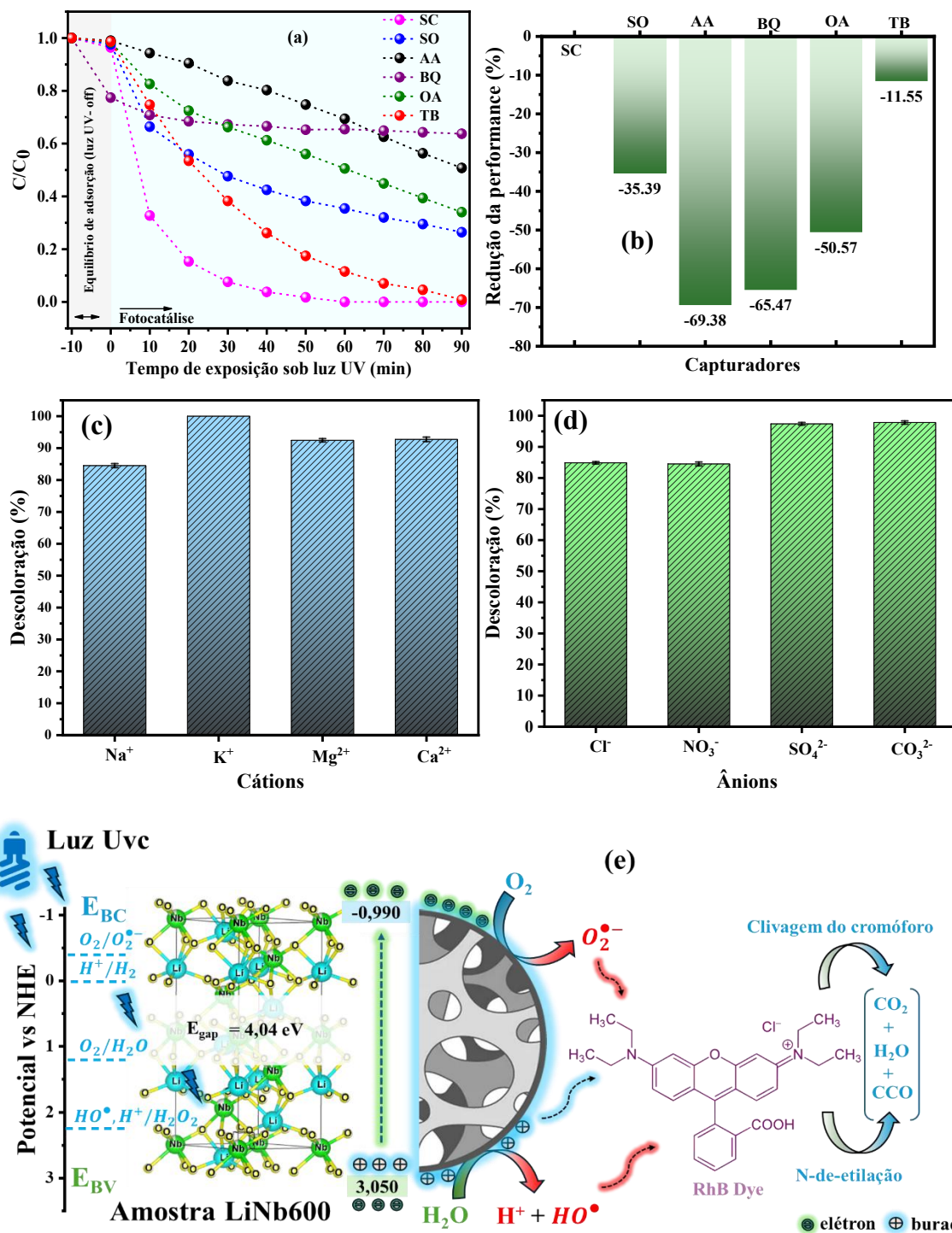
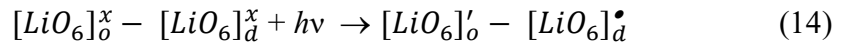
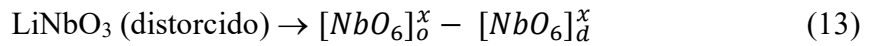
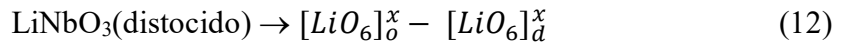


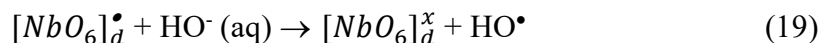
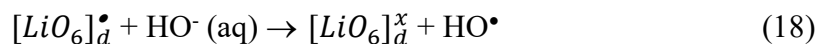
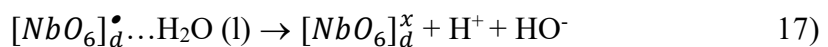
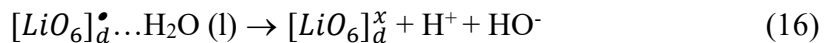
Figura 2.15. Performance fotocatalítica de LiNb600, na presença de (a) capturadores radiculares, (b) redução da porcentagem de cada radical na descolorização do corante RhB; porcentagem de descolorização na presença de (c) cátions e (d) ânions comuns em sistemas de tratamento de água residual; e (e) representação esquemática do mecanismo proposto para degradação da molécula de RhB pelos radicais.

A proposta de mecanismo envolvido na degradação das moléculas do corante RhB, suportado nos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização e os ensaios fotocatalíticos, considera primariamente, a distorção das ligações Li-O e Nb-O nos clusters de simetria octaédrica distorcidos. Sendo estes, diretamente relacionados com o método de síntese, favorecido pelos defeitos cristalinos os quais causaram: (i) formação de fase LiNb_3O_8 como secundária, embora esteja em pequenas concentrações na amostra LiNb600; (ii) variação no comprimento e ângulo de ligações, confirmado pela análise usando o método de Rietveld; e (iii) presença de espécies $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$; e variação estequiométrica entre Li/Nb na rede cristalina.

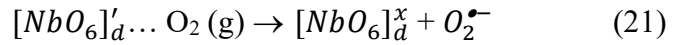
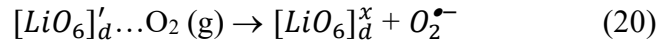
Esses fatores contribuem diretamente com a ocorrência de distorções e defeitos cristalinos, como também, vacâncias de átomos de oxigênio ($V_o^\bullet$ or $V_o^{\bullet\bullet}$), resultando em níveis de éxcitons não livres que facilitam a promoção dos elétrons da BV para a BC. A rede cristalina, composta pelas unidades de clusters ordenados ($[\text{LiO}_6]_o^x$ e $[\text{NbO}_6]_o^x$) e desordenados ($[\text{LiO}_6]_d^x$ e $[\text{NbO}_6]_d^x$), promove o desemparelhamento dos elétrons ($'$) e buracos ($\bullet$), como representado nas Equações 12 a 15, o qual utilizou-se da notação de Kroger-Vink.



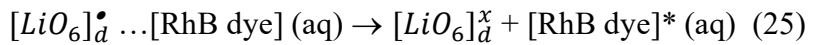
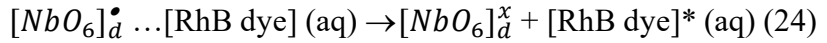
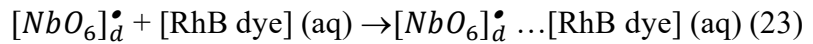
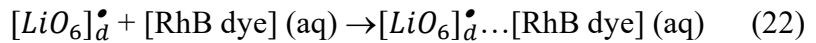
Os clusters deficientes de elétrons, neste caso, presentes na BV, promovem a mobilidade dos buracos até a superfície dos nanocristais, onde reagem com moléculas de água presentes e adsorvidas na superfície dos catalisadores. Em virtude da energia associada com o potencial da banda de valência para a amostra LiNb600 ser favorável ao potencial de oxidação das moléculas de água, ocorre a divisão das moléculas de água em íons H^+ e OH^- , como também, a oxidação dos íons hidroxilos em radicais hidroxilos $\text{HO}^\bullet$. Essas reações são exemplificadas nas Equações 16 a 19.



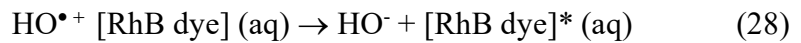
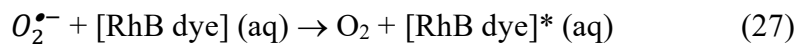
Por outro lado, os elétrons promovidos para a BC são mobilizados até a superfície do catalisador, onde na presença de moléculas de oxigênio, adsorvidas pelo catalisador, induzem a redução destas e a consequente formação dos radicais $O_2^{\bullet-}$, como representadas nas Equações 20 e 21.



Com base nos resultados obtidos pelos ensaios fotocatalíticos, mediante adição dos capturadores no meio reacional, as espécies que exibiram contribuição majoritária na descoloração das moléculas do corante RhB, foram os radicais superóxidos, os elétrons e os buracos. Assim, as Equações 22-26, resumem o ataque dos buracos e consequente reposição dos elétrons a partir da quebra das ligações químicas, principalmente a ruptura do grupo cromóforo do corante RhB, o que resulta na formação de compostos de menor peso molecular (CCO) geralmente incolores.



Analogamente, a instabilidade termodinâmica dos radicais superóxidos e hidroxilos, induz ao ataque e à quebra das cadeias do corante RhB, como apresentado nas Equações 27 e 28, resultando no mesmo processo apresentado na Equação 26, onde sucessivas reações conduzem a mineralização da solução.



Com o intuito de investigar a estabilidade do material sintetizado frente aos processos descritos nos parágrafos anteriores, realizaram-se os ensaios de reuso do catalisador em cinco ciclos consecutivos, apresentados na Figura 2.16(a), assim como, a aquisição do padrão de difração da amostra LiNb600 (Figura 2.16(b)), antes e posteriormente aos ensaios fotocatalíticos. As condições foram as seguintes: 50 mg de LiNb600, em 50 mL de RhB, com C_0 igual a $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sob $\text{pH} = 7$, durante 90 minutos de exposição à radiação

ultravioleta. Após cada ciclo, o catalisador foi recuperado por meio de centrifugação e submetido à lavagem com álcool isopropílico, seguido de secagem em estufa overnight.

Os resultados obtidos para o reuso revelaram que os percentuais de degradação do primeiro ao quinto ciclo foram respectivamente 100%; 98,41%; 97,64%; 95,16% e 91,97%, ou seja, uma capacidade de reuso satisfatória. Corroborando estes resultados, os padrões de difração apresentados na Figura 2.16(b), assim como as imagens de MET (Figura S6) confirmam a manutenção da estrutura cristalina e a morfologia das nanopartículas da amostra LiNb600. Desta forma, confirmou-se a elevada estabilidade do catalisador frente aos processos oxidativos avançados.

No estudo realizado por Mazkad *et al.* (2023), niobatos de lítio dopados com íons de terra rara (Sm^{3+}) desempenharam uma eficiente performance na fotodegradação do corante RhB em meio aquoso, onde o ensaio de reuso resultou para o terceiro ciclo, redução de aproximadamente 13% em comparação com o resultado obtido para o primeiro ciclo. Similarmente, nanocristais de niobato de lítio dopado com íons prata foram obtidos pelo método hidrotermal, e utilizados na fotodegradação do fármaco sulfadiazina, reduzindo a performance em aproximadamente 18%, ao fim do terceiro ciclo fotocatalítico (Mazkad *et al.*, 2024).

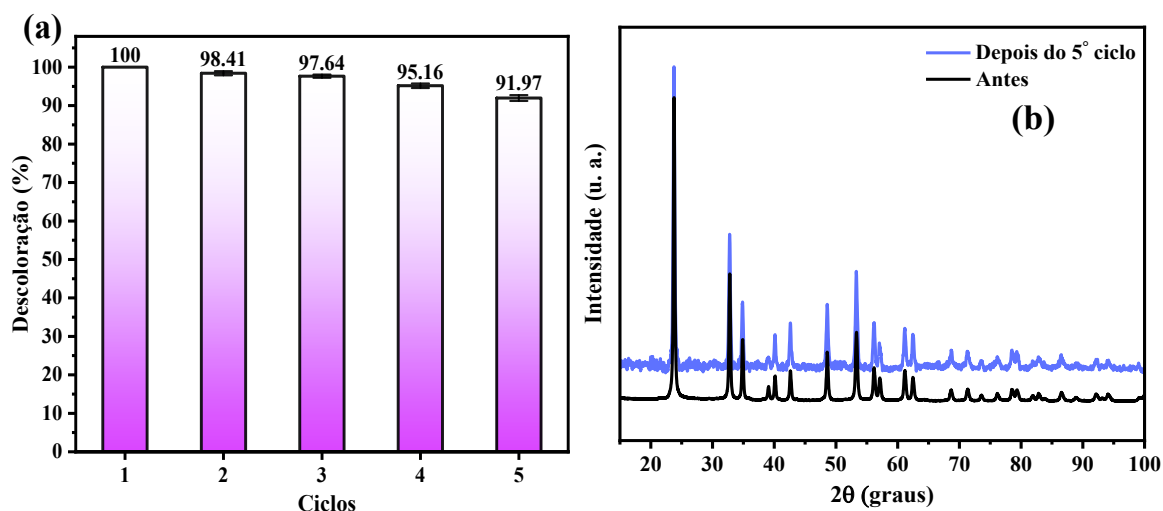


Figura 2.16. (a) Reuso da amostra LiNb600 em cinco experimentos fotocatalíticos consecutivos e (b) DRX da amostra antes e após o quinto ciclo.

2.4. Conclusões

Em resumo, as nanopartículas de niobato de lítio foram eficientemente obtidas pelo método de Pechini modificado, adotando-se as temperaturas de tratamento térmico de 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C em atmosfera oxidante. A formação de uma fase pura para LiNbO_3 com uma estrutura trigonal e um tamanho de cristalito de 22,1(1) nm foi confirmada na amostra de LiNb500 por difração de raios X e refinamento de Rietveld, bem como microscopia eletrônica de transmissão. Para as demais temperaturas, além da fase trigonal, houve a formação da fase LiNb_3O_8 com estrutura monoclinica, sendo a fase trigonal a maioria em todas as amostras, com percentual de pelo menos 95%.

Os modos vibracionais identificados pela espectroscopia Raman confirmaram as afirmações realizadas na análise de DRX, identificando todos os modos ativos característicos da estrutura monoclinica, onde as bandas de vibração molecular para as amostras tratadas nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C apresentam melhor resolução do espectro coletado.

As propriedades ópticas por espectroscopia de reflectância difusa e fotoluminescência revelaram um *bandgap* óptico entre 3,95 e 4,07 eV, que apresentou alta supressão na intensidade de emissão luminescente para os materiais LiNb600, LiNb700 e LiNb800, resultante do processo de recristalização e sinterização no processo de tratamento térmico. Os espectros XPS revelaram que a amostra LiNb600 apresentou maior porcentagem de estados químicos Nb^{4+} , bem como maior concentração de estados químicos de Li 1s.

As propriedades fotocatalíticas de todos os materiais obtidos foram consideradas promissoras, com destaque para a amostra LiNb600, que apresentou 100% de descoloração da solução do corante RhB em meio aquoso em ~ 30 min, na qual os processos oxidativos foram promovidos pelos radicais superóxidos, elétrons e buracos, sob radiação ultravioleta e agitação magnética. Por fim, os testes de reutilização do catalisador em 5 ciclos consecutivos apresentaram um desempenho superior a 91%, mostrando-se um material promissor nas reações de degradação de poluentes orgânicos persistentes.

Material Suplementar – Capítulo 2

Modified Sol-gel synthesis of LiNbO₃: Rietveld refinement, morphology, optical properties and high photocatalytic performance over RhB dye

Wanison André Gil Pessoa Júnior^{a,b,c}, Francisco Marcos. C. Batista^d, Ingridy Suelen Costa Sá^e, Victoria Flexer^f, David Comedi^g, Monica Tirado^g, Yurimiler Leyet Ruiz^h, Francisco Xavier Nobre^{a,c,*}, Rubens Lucas de Freitas Filhoⁱ, Rochel Motero Lagoⁱ, Ana Paula de Texeira Carvalhoⁱ, Paulo Rogério da Costa Couceiro^{b*}

^aDepartment of Chemistry, Environment, and Food (DQA), Group of Energy Resources and Nanomaterials (GREEN), Federal Institute of Education, Science and Technology of Amazonas, Manaus, Amazonas, 69020-120, Brazil

^bDepartment of Chemistry, Chemistry Postgraduate Program, Federal University of Amazonas, Manaus, Amazonas 69067-005, Brazil

^cPolo de inovação IFAM - INOVA, Federal Institute of Education, Science and Technology of Amazonas, Manaus, Amazonas, 69075-351, Brazil

^dCatalonia Institute for Energy Research - IREC, Sant Adrià de Besòs, Barcelona 08930, Spain

^eInstitute of Health and Biotechnology, Federal University of Amazonas, Coari, Amazonas, 69460-000, Brazil

^fCentro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy-CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy). Av. Martijena S/N, Palpalá, 4612, Argentina.

^gInstituto de Física del Noroeste Argentino (INFNOA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Universidad Nacional de Tucumán, San Miguel de Tucumán, Tucumán, CP 4000, Argentina

^hDepartment of Materials Engineering, Laboratory of Processing of Technological Materials (LPMaT), Federal University of Amazonas, Faculty of Technology, Manaus, Amazonas, 69067-005, Brazil

ⁱDepartamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil.

*Correspondent author: Francisco X. Nobre (Francisco.nobre@ifam.edu.br), Paulo R. C. Couceiro (couceiro35@gmail.com).

Capítulo - Figuras

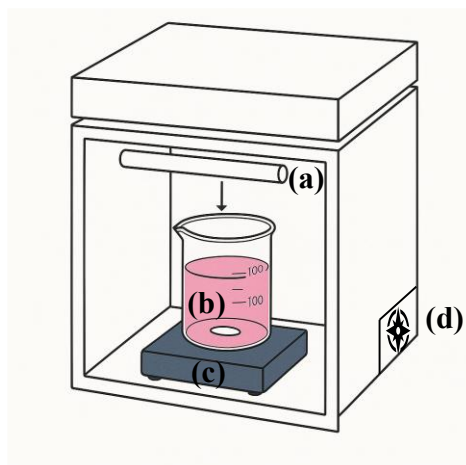


Figura S1. Representação esquemática do sistema fotocatalítico adotado nos experimentos realizados, onde: a) quatro lâmpadas UVc germicidas com comprimento de onda de 253,7

nm (potência = 15W cada), b) reator de quartzo com a RhB, c) agitador magnético, e d) sistema de resfriamento.

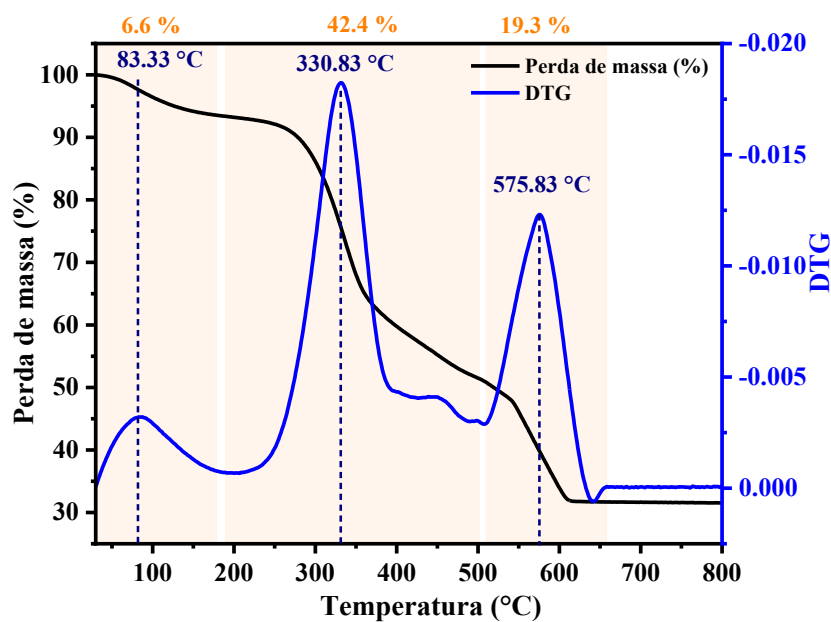


Figura S2. Análises térmicas do precursor de LiNbO_3 .

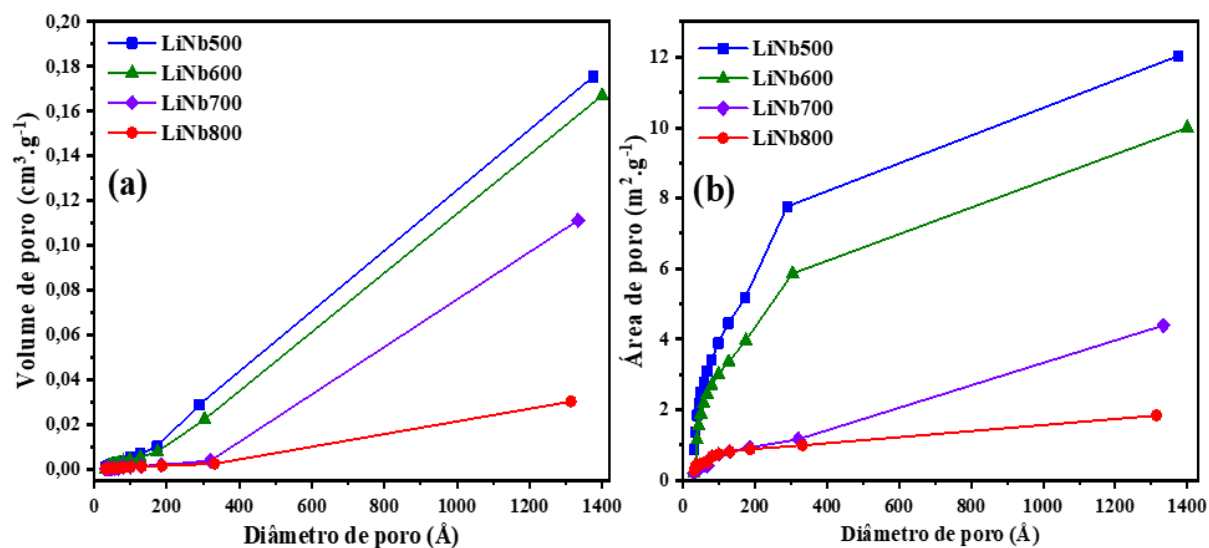


Figura S3. Análise textural das amostras de NL: a) Volume de poros vs diâmetro de poros e (b) Área de poros vs diâmetro de poros.

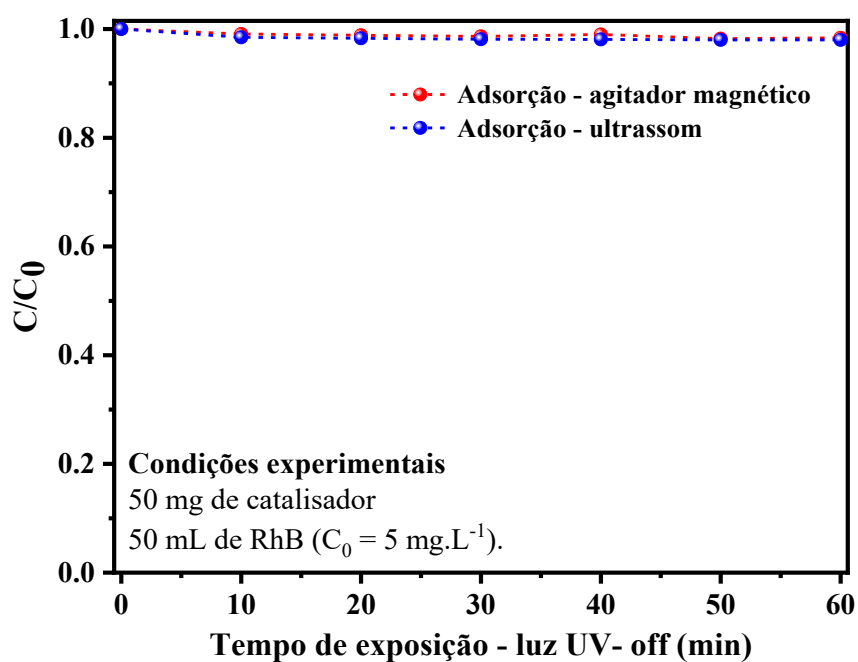


Figura S4. Avaliação do equilíbrio de adsorção da amostra LiNb600 frente ao corante RhB sob luz UV desligada, utilizando um agitador magnético e uma máquina lavadora ultrassônica.

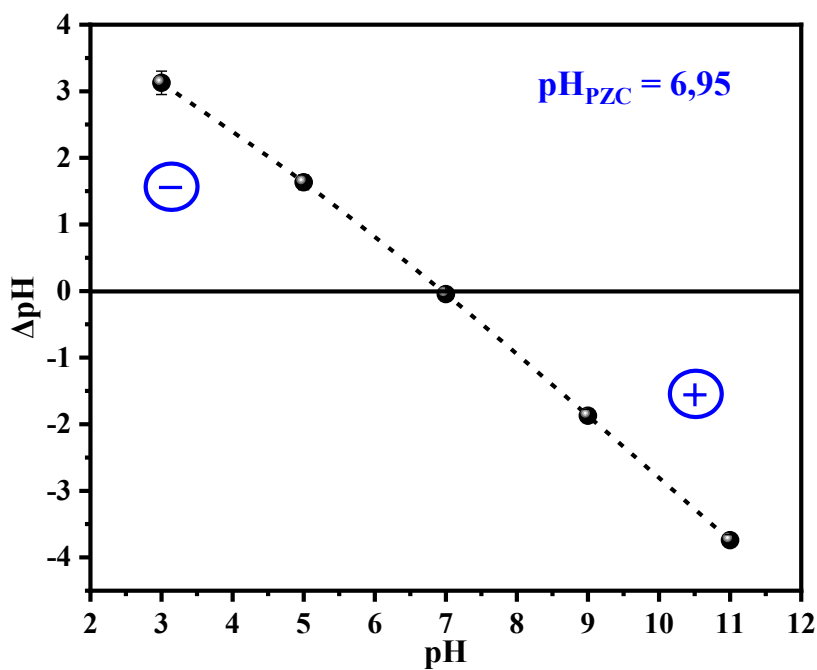


Figura S5. Ponto de carga zero do LiNb600 nos intervalos de pH entre 3 e 11.

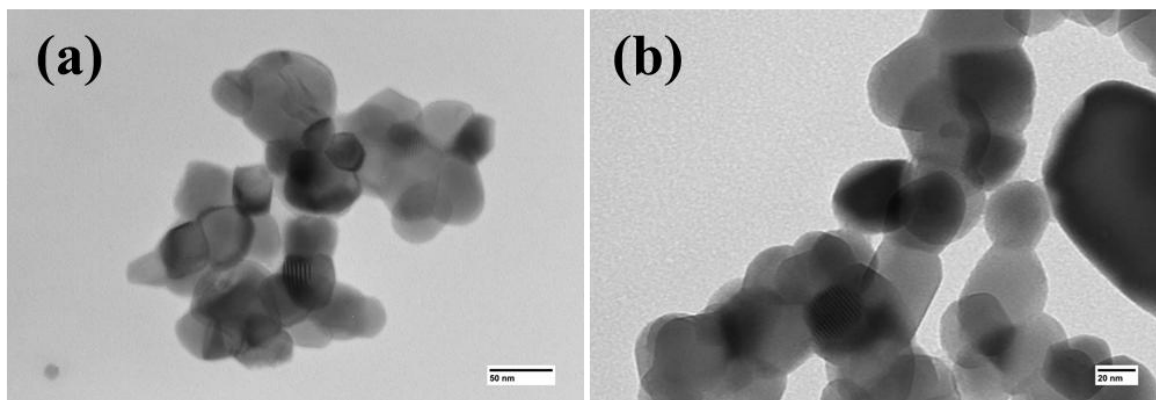


Figura S6. Imagens TEM do LiNb600 (a) antes e (b) após o 5° reuso.

3. CAPÍTULO 3: Redução piezocatalítica de *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol utilizando $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ sintetizado pelo método de Pechini modificado

O capítulo 3 corresponde aos seguintes objetivos específicos: “Estudar o processo de dopagem do niobato de lítio pelo cobre (Cu) – $(\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3)$, variando as porcentagens de 0 a 2,5% em número de mols, preparados pelo método de Pechini.” e “Avaliar o potencial piezocatalítico das amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ na redução da molécula de *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol.”. Os resultados apresentados neste capítulo serão submetidos ao periódico internacional: “*Journal of the American Chemical Society*”, com fator de impacto 15.7.

3.1. Introdução

O desenvolvimento urbano das civilizações motivou o aumento da emissão de substâncias tóxicas no ambiente, especialmente os compostos nitroaromáticos e nitrofenólicos, causando a poluição dos reservatórios de água, atmosfera e solos do planeta. Dentre esses, o *p*-nitrofenol (4-nitrofenol ou PNF) aparece como uma das prioridades no combate e remediação de poluentes orgânicos persistentes (POP) em lista elaborada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (Khatamian; Divband; Jodaiei, 2012).

Devido à grande ameaça à saúde humana e às vidas aquáticas, diversos estudos têm concentrado esforços visando remover com eficiência o PNF do meio aquoso (Aldawsari *et al.*, 2020; Rafat; Hashemian; Shishabor, 2025; Sher; Malik; Liu, 2013; Wang *et al.*, 2017a), no qual se destacam os métodos de ozonização (Ma *et al.*, 2019), degradação microbiológica e eletroquímica (Hou *et al.*, 2025; Sarkar; Dey, 2020), eletro-coagulação e eletro-Fenton (Chen *et al.*, 2021b). Porém, esses métodos apresentam as seguintes desvantagens: alto tempo de operação, condições severas, solventes danosos, altas temperaturas e pressões, baixa eficiência e custo elevado (Das; Dhar, 2021b).

Uma alternativa aos métodos convencionais destacados anteriormente é a conversão do PNF em *p*-aminofenol (4-aminofenol ou PAF). Esse método apresenta duas principais vantagens: A primeira é econômica, já que o PAF encontra várias aplicações industriais, tais como: revelador fotográfico, agente anticorrosivo, lubrificante em combustíveis para motores, e precursor na síntese de corantes, antipiréticos e analgésicos, em destaque, a acetanilida, a fenacetina e o paracetamol (Swathi; Buvaneswari, 2008; Yahya *et al.*, 2021). E a segunda é ambiental: pois se torna atrativa a conversão do PNF em PAF, um material menos tóxico e facilmente mineralizado em corpos aquáticos (Jacob *et al.*, 2024).

Com o aumento do interesse nessa substância, a hidrogenação direta do PNF envolvendo o NaBH₄ (agente redutor) na presença de um catalisador (metais nobres: Pt, Pd, Ru, Au) se tornou uma alternativa aos processos de redução convencionais, devido a sua eficiência e rota sustentável na preparação do PAF (Benhsina *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2015). Entretanto, o uso desses catalisadores é inviável industrialmente devido ao alto custo, à toxicidade e ao fato de não serem recicláveis, o que torna primordial a busca por novas metodologias e catalisadores que sejam efetivos, baratos e sustentáveis, como por exemplo o uso de materiais piezoelétricos na piezocatálise.

A piezocatálise utiliza o estado de tensão de materiais com propriedades piezoelétricas estimulados por energia mecânica, com o intuito de promover a geração de elétrons e buracos e assim iniciar várias reações redox, que podem ser aplicadas na decomposição de água e principalmente na remediação de corpos hídricos (Qi *et al.*, 2024).

Em resumo, a piezoelectricidade consiste na distribuição assimétrica de cargas elétricas positivas e negativas em uma célula unitária do material piezoelétrico. Quando nenhuma força mecânica externa é aplicada, esse material permanece em equilíbrio com estados eletrônicos ocupáveis. Entretanto, ao se aplicar a ação de uma força mecânica, o material é polarizado temporariamente, ocasionando a formação de um campo elétrico que causa a reorientação dos portadores de carga elétrica (e^- e h^+) em direção a extremidades opostas do material. Os e^- e h^+ separados migram para a superfície do material e participam de reações de oxidação e redução, gerando espécies ativas para processos químicos (Asgari *et al.*, 2023).

Além disso, a piezocatálise apresenta a vantagem de utilizar a energia vibracional natural como fonte causadora de tensão nos materiais piezoelétricos, que está presente em todos os lugares e pode ser utilizada a qualquer tempo, em qualquer lugar. Em escala laboratorial, já foram reportados estudos de piezocatálise que utilizam a energia promovida pelo ultrassom como fonte mecânica na remoção de poluentes em águas residuais, para simulação da vibração natural (He *et al.*, 2023).

Várias aplicações de materiais piezoelétricos como BaTiO₃, BiFeO₃, ZnSO₃, ZnO LiTaO₃, e os niobatos ANbO₃ (A = Li, Na, K) têm sido reportadas na literatura, por exemplo, remediação de águas residuais, degradação de corantes, armazenamento de energia, assim como na mineralização do PNF (Bowen *et al.*, 2014; Shen *et al.*, 2024). Nesse sentido, o niobato de lítio (NL - LiNbO₃) é um material piezoelétrico bem conhecido que exhibe propriedades físico-químicas, como alta resistência à corrosão, caráter não tóxico, biocompatibilidade, alta temperatura de Curie que o torna promissor na área de processos oxidativos avançados e catálise (Chen *et al.*, 2021a; Yang *et al.*, 2023).

Por exemplo, Singh; Sharma e Vaish (2020) reportaram pela primeira vez o emprego do LiNbO₃ como piezocatalisador, utilizando como fonte de vibração um ultrassonicador com 70W e 40kHz, na degradação do corante azul de metileno, obtendo como resultados 99%, 93% e 80% de performance catalítica, em três ciclos de reuso. Enquanto Jiang *et al.* (2024) apresentaram em seu trabalho que o LiNbO₃ apresenta uma eficiência na degradação

da rodamina B de ~96,9% após o sexto ciclo de reuso, utilizando uma excitação ultrassônica de 180W de potência e 35 kHz de frequência, com tempo de reação de 20 min.

Ademais, o emprego de íons cobre (Cu^{2+}) como dopante visou aperfeiçoar as propriedades catalíticas do NL, devido a sua capacidade de modificar as propriedades morfológicas e ópticas do material. Além disso, a dopagem com cobre em materiais com o intuito de reduzir o PNF em PAF tem sido amplamente reportada na literatura (Do *et al.*, 2025; Doan *et al.*, 2024; Lin *et al.*, 2024).

Por exemplo, Ben Ali *et al.* (2025) mostraram que utilizando 4 mg de biochar dopado com cobre apresentou uma redução de 97% de PNF para PAF, em apenas 8 min. Enquanto, Tai *et al.* (2025) obtiveram um catalisador de nitreto de carbono modificado com cobre (CuNC), que sob condições otimizadas (32% m/m de Cu^{2+} , 175 °C, 14 h, temperatura de calcinação de 500 °C), alcançou uma conversão completa de PNF em 14 s, com concentração de 0,11 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Mediante o exposto, no presente trabalho sintetizou-se o niobato de lítio dopado com íons cobre pelo método dos precursores poliméricos – Pechini, nas seguintes proporções: $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$; $0 \leq x \leq 0,025$ mol. Adicionalmente, as propriedades piezocatalíticas dos materiais obtidos foram investigadas pela primeira vez na reação de redução do PNF em PAF, utilizando o NaBH_4 como agente redutor, por meio dos estudos de concentração inicial do PNF, dosagem do catalisador, sequestradores radicalares e reuso.

Além disso, as nanopartículas de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ obtidas foram estudadas por meio da análise de difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld, espectroscopia Raman, UV-vis por reflectância difusa (DRS), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), emissão de fotoluminescência (PL), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e área de superfície e volume de poros por adsorção/dessorção de N_2 .

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Materiais

Carbonato de lítio (Li_2CO_3 , 99%, Sigma-Aldrich co.), oxalato amoniacal de nióbio (v) hidratado – ANO – ($\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%, CBMM), etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 99%, Sigma-Aldrich co.), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99%, Sigma-Aldrich co.), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich co.), e solução de amônia (NH_3 , 30%, Sigma-Aldrich co.) foram usados como materiais de partida para obter os $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$. Também foi

utilizado o *p*-nitrofenol/4-nitrofenol ($C_6H_5NO_3$, 99,5%, Sigma-Aldrich co.), como molécula modelo na reação de redução de PNF em PAF.

3.2.2. Síntese dos catalisadores $Li_{1-x}Cu_xNbO_3$

Os catalisadores foram preparados utilizando o método dos precursores poliméricos modificado baseado na rota de Pechini, conforme Figura 3.1. O precursor polimérico de nióbio (PPN) foi obtido a partir da precipitação do hidróxido de nióbio – $Nb_2(OH)_5$, ao misturar, sob agitação magnética, a solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio com solução de amônia na forma de NH_3 até pH 9. O precipitado então foi separado por centrifugação e lavado diversas vezes com água destilada para neutralização do pH. Depois, o $Nb_2(OH)_5$ foi dissolvido em uma solução de ácido cítrico (relação molar Nb: ácido cítrico – 1:3), seguido pela adição de etilenoglicol (1:1 com ácido cítrico). O precursor possuiu uma cor amarela pálida.

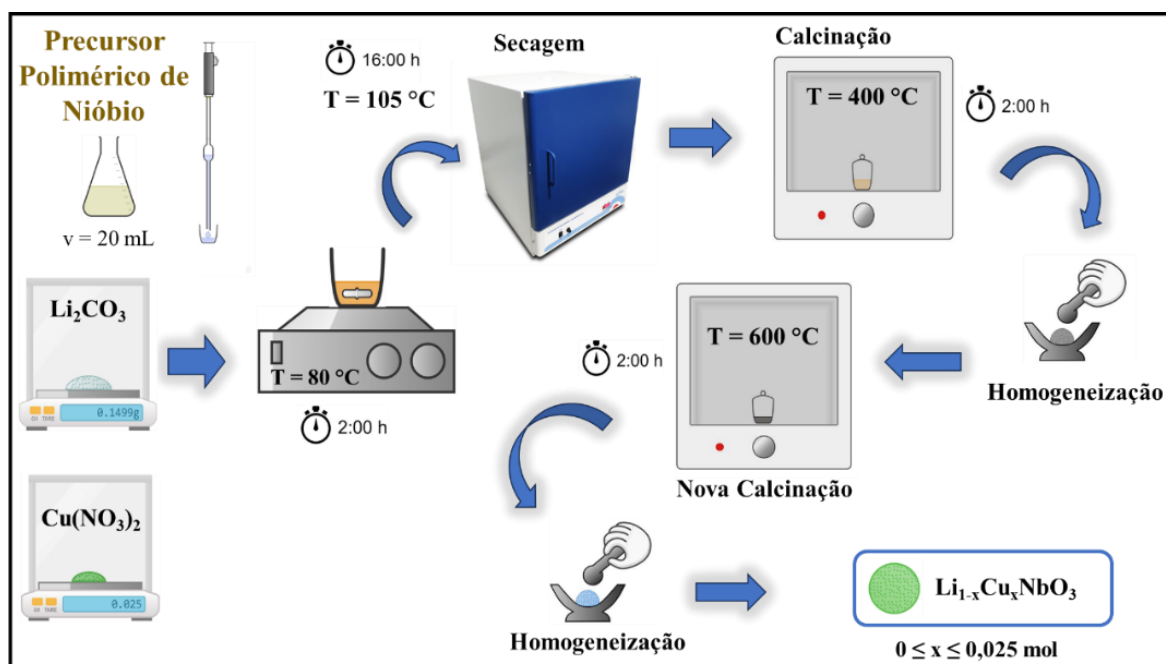


Figura 3.1. Representação esquemática do processo de síntese das amostras de $Li_{1-x}Cu_xNbO_3$, com $0 \leq x \leq 0,025$ mol.

Após a formação do PPN, foi realizada uma análise gravimétrica para determinar a concentração de nióbio. Então, para sintetizar os $Li_{1-x}Cu_xNbO_3$ foi adicionado o Li_2CO_3 à solução precursora de nióbio na proporção molar 1:1 (Li:Nb), assim como $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ em diferentes quantidades de mol da solução de cobre (variando entre 0% e 2,5%). Logo depois, a solução foi aquecida a 80 °C por duas horas e levada à secagem em estufa durante 16 horas a 105 °C.

Depois dessa etapa, o material foi calcinado a 400 °C por 2 horas, e o pó preto obtido foi homogeneizado em almofariz. Por fim, esse pó foi calcinado em forno tipo mufla à 500 °C por duas horas. As amostras obtidas foram então denominadas de acordo com a quantidade de mols na estrutura do $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,025$), onde $x = 0$; $x = 0,005$; $x = 0,010$; $x = 0,015$; $x = 0,020$ e $x = 0,025$ equivalem a 0%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2,0% e 2,5% em mols na substituição do Cu^{2+} pelo Li na estrutura do NL, respectivamente.

3.2.3. Caracterização das nanopartículas de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$

3.2.3.1. Análise de difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas utilizando o equipamento Shimadzu XRD 7000, $\text{Cu } (K\alpha) = 1.5406$, 30 kV, 10 mA, ângulo de difração variando de 15 a 90°, em um passo de 0,02 °min⁻¹ e constante de tempo de 1 s. O programa X'Pert HighScore Plus foi empregado para identificação das fases cristalinas.

O refinamento estrutural pelo método de Rietveld, foi realizado no software Fullprof, versão janeiro de 2023 (Rodriguez-Carvajal, 1993). Neste estudo, foram refinados os seguintes parâmetros: coordenadas atômicas (x, y e z); parâmetros de rede (a, b, c, α, β e γ); e fator ocupacional (O_{cc}).

Ademais, a qualidade do refinamento foi monitorada pela diferença entre os picos de difração experimentais e teóricos, pela linha residual ($Y_{obs} - Y_{cal}$) e pelos indicadores de confiabilidade R ($R_p, R_{wp}, R_{Bragg}, \chi^2$). Assim como o ajuste de perfil dos picos de difração das amostras sintetizadas foi realizado pela função Thompson-Cox-Hastings – TCHZ (Finger; Cox; Jephcoat, 1994).

3.2.3.2. Espectroscopia vibracional Raman

As medidas de Raman, na faixa entre 1100 e 80 cm⁻¹, foram realizadas em um RAMAN XploRATM PLUS - Horiba Microscópio Raman Confocal. A radiação utilizada foi um laser de 785 nm. As amostras foram focalizadas usando uma objetiva de 10x. Os espectros individuais foram adquiridos acumulando 5 exposições, cada uma com um tempo de exposição de 5 segundos. Todos os experimentos espectroscópicos foram realizados à temperatura ambiente.

3.2.3.3. Bandgap óptico por espectroscopia UV-Vis de refletância difusa

Os espectros de UV-Vis por refletância difusa foram coletados em equipamento espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600i, acomodando uma pequena quantidade dos materiais sintetizados em uma célula de alumínio com lente de quartzo. O sulfato de bário (BaSO_4 , Sigma-Aldrich, pureza > 99,9%) foi utilizado como padrão de refletância para coleta do branco. A região espectral limitou-se a 200 a 900 nm, usando para cada amostra, varreduras com velocidade de 5 nm s^{-1} .

3.2.3.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Os estados químicos dos elementos na superfície das amostras foram investigados usando o espectrômetro de raios-X modelo Scienta-Omicron ESCA+, equipado com um monocromador, uma fonte de raios-X $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$), um analisador de hemisfério de alto desempenho (EAC-2000) e uma fonte de elétrons de baixa energia para remover o efeito da carga superficial em materiais isolantes. O ângulo de emissão de elétrons e o tamanho da área analisada foram de $54,7^\circ$ e $200 \mu\text{m}^2$, respectivamente. Para todos os casos, a subtração de fundo padrão de Shirley foi empregada, e o pico de C 1s em $284,6 \text{ eV}$ foi usado para a calibração da energia de ligação.

3.2.3.5. Fotoluminescência (FL)

Os espectros de fotoluminescência foram coletados em uma plataforma multimodal Raman–Fotoluminescência Horiba SMS320, com uma linha de laser 375 nm , diodo, potência de 70 mW , range de aquisição de 200 a 900 nm , tempo de exposição de 2 segundos e número de acumulações igual a 5 .

3.2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi investigada por MEV através de um microscópio FEI Quanta FEG250, operando em tensões e correntes aceleradas de 15 kV e 30 kV , respectivamente. Antes da análise, uma pequena parte das amostras ($\sim 30 \text{ mg}$) foi dispersa em água destilada (2 mL) e sonicada por 3 min , em seguida a suspensão foi depositada gota a gota sobre o papel de alumínio sobre a superfície do *stub*.

3.2.3.7. Adsorção/Dessorção de N_2

As análises de adsorção/dessorção de N_2 foram realizadas em um equipamento Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, EUA) a -196°C na faixa de pressão relativa de $0,01$

- 1,0, sendo previamente desgaseificadas a 140 °C por 12 horas em condições de vácuo. A quantidade de material utilizada foi de aproximadamente 200 mg. A área superficial de cada material foi estimada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller), a distribuição do tamanho dos poros foi estimada pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) e o volume total dos poros foi obtido na faixa de pressão relativa de 0,95. A aquisição dos dados experimentais e o processamento dos dados foram obtidos por meio do software ASiQwin versão 5.21.

3.2.4. Performance piezocatalítica de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ na redução do PNF em PAF

A atividade piezocatalítica dos catalisadores sintetizados foi investigada na reação de redução do PNF em PAF, na presença de NaBH_4 . O experimento piezocatalítico foi realizado pela adição de 50 mg de catalisador em 50 mL de PNF com concentração inicial de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e 6,20 mL de uma solução $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaBH_4 em um reator de quartzo, seguindo a metodologia reportada por Ibrahim *et al.* (2019). Primeiramente, cada sistema ficou em repouso por 2 min, para obter o equilíbrio de adsorção. Logo em seguida, a suspensão foi submetida ao processo piezocatalítico por 5 minutos usando como sistema, uma máquina de lavagem ultrassônica com 42 kHz, e potência de saída de 160 W.

A piezocatálise foi monitorada em intervalos de 30 s, em que 1,5 mL da suspensão foi coletada e centrifugada. A concentração do sobrenadante foi analisada por UV-Vis na faixa entre 190 e 800 nm. Os espectros foram coletados por espectrômetro Shimadzu UV-Vis, modelo UV1800, com taxa de varredura de $5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

O PNF apresenta coloração amarela clara e máximo de absorção (λ_{max}) em $\sim 317 \text{ nm}$, porém quando adicionado ao NaBH_4 , o λ_{max} se desloca para 400 nm, em razão da formação do íon fenolato (íon-PNF), que apresenta uma forte coloração amarela. À medida que a reação progride, surge a banda característica do PAF (coloração transparente), com $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$. Devido a isso, a eficiência da redução fotocatalítica foi avaliada pela diminuição da λ_{max} do íon-PNF em 400 nm e pelo surgimento/aumento da λ_{max} do PAF em 300 nm. A Figura 3.2 mostra os espectros de UV-Vis e as colorações características do PNF, do íon-PNF e do PAF, apresentadas neste estudo.

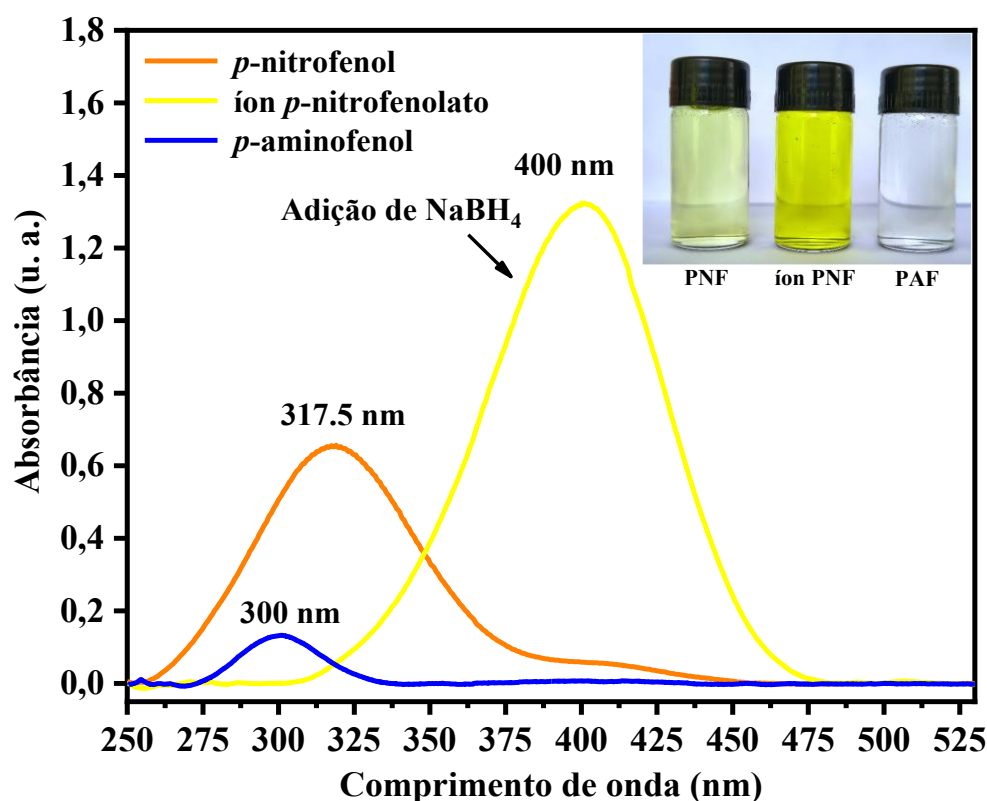


Figura 3.2. Gráfico UV-Vis característico do PNF, PAF e do íon nitrofenolato.

3.3. Resultados e discussão

As fases cristalinas dos niobatos de lítio puro e dopados com cobre foram determinadas por DRX, como mostra a Figura 3.3. Todas as amostras apresentaram os picos de difração característicos da fase pura de LiNbO_3 com elevada cristalinidade, sendo os principais, nos ângulos $2\theta = 23,7^\circ, 32,7^\circ, 34,8^\circ$, correspondentes aos planos cristalinos (012), (104), (110), respectivamente. Para a amostra $x = 0$, os picos confirmaram a fase trigonal e o grupo espacial $R-3c$ do NL puro, concordando assim com o cartão ICSD nº 61118 (Abrahams; Marsh, 1986) e com a literatura consultada (Alothoum; Awada, 2024; Kuo *et al.*, 2012).

Paralelamente, com a inserção dos íons de cobre na síntese, foi observado que houve o surgimento de um pequeno pico em $2\theta \sim 30,0^\circ$ para todas as amostras em que $x \geq 0,005$, indicando a formação da estrutura CuNb_2O_6 ($\bar{1}31$) e (131), com fase monoclinica e grupo espacial $P21/c$, conforme o cartão ICSD nº 81046 (Drew; Hobson; Padayatchy, 1995).

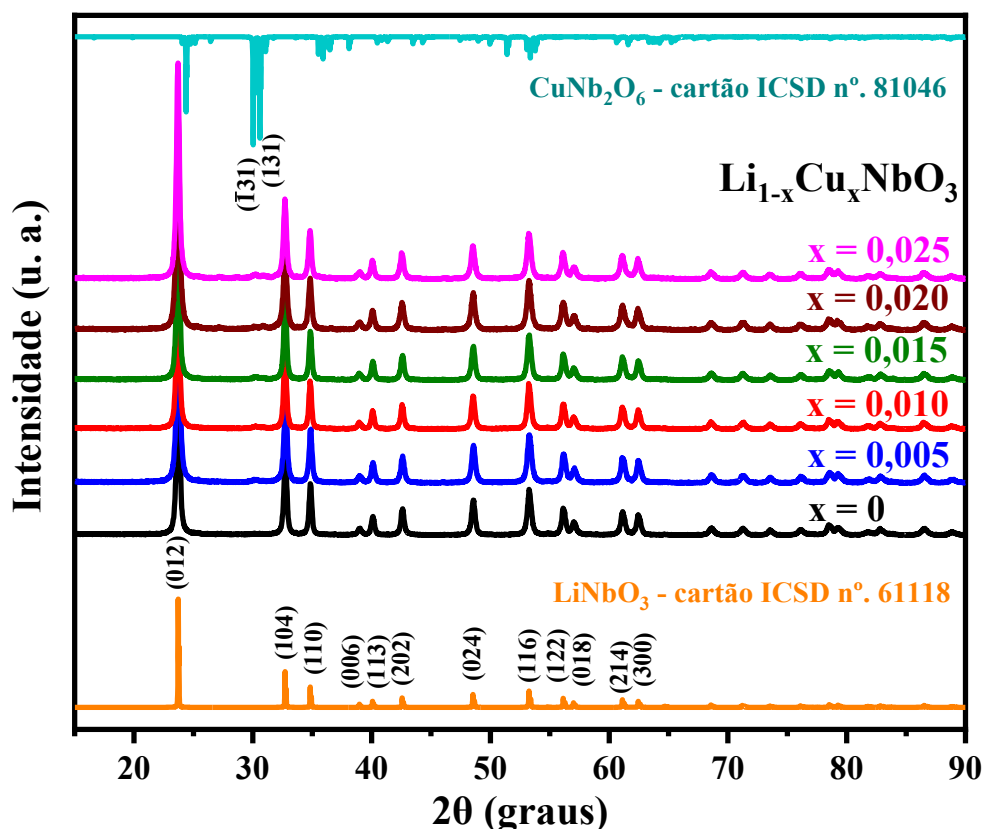


Figura 3.3. DRX das amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,025$ mol e do padrão de difração de LiNbO_3 e CuNb_2O_6 , cartão ICSD n° 61118 e n° 81046, respectivamente.

Na dopagem do LiNbO_3 , segundo Sidorov *et al.* (2025) os cátions de Cu^{2+} formam clusters de simetria octaédrica $[\text{CuO}_6]$ que distorcem a estrutura cristalina ideal da matriz, além de comprometerem a simetria dos demais clusters ao longo da rede cristalina, contribuindo com a variação do comprimento e ângulo das ligações das unidades $[\text{LiO}_6]$ e $[\text{NbO}_6]$. Nesse caso, sugere-se que os íons de Cu^{2+} , por apresentarem raio iônico (0,73 Å), mais próximo ao do Li^+ (0,76 Å) do que ao de Nb^{5+} (0,64 Å), possam ter competido com os íons Li^+ na reação de polimerização, conduzindo à formação de uma pequena quantidade da fase secundária, neste caso, o niobato de cobre (II) – CuNb_2O_6 (NC).

A obtenção de NC puro empregando o método citrato sol-gel já foi reportada na literatura por Zhang; Fu e Liu (2009), na qual usaram os materiais de partida: Nb_2O_5 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, como fontes de Nb^{5+} e Cu^{2+} , nos parâmetros de reação: 80 °C na dissolução em ácido cítrico para formar o precursor polimérico, secagem de 120 °C em estufa e posterior calcinação à 600 °C.

A Figura 3.4(a-f) mostra os gráficos do refinamento estrutural de Rietveld para todos os catalisadores sintetizados, na qual podem ser visualizados o difratograma experimental

(Y_{obs}), o ajuste teórico (Y_{cal}) do perfil e intensidade dos picos, assim como a diferença entre as informações experimentais e calculadas ($Y_{obs} - Y_{cal}$), obtida a partir do método dos mínimos quadrados. Visualmente, foi possível observar uma boa correlação do ajuste teórico com o perfil experimental, resultando em uma linha residual com poucas alterações.

Os dados de parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ) e os indicadores de confiabilidade R (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} , χ^2) obtidos a partir do refinamento Rietveld, assim como o volume de célula unitária, o tamanho de cristalito (D_{hkl}) e a composição (%) de cada fase - χ_R , estão dispostos na Tabela 3.1

Para a fase de $LiNbO_3$, os parâmetros de rede da fase obtidos pelas amostras variaram entre $a = b = 5,1466 \text{ \AA}$ ($x = 0,015$) e $a = b = 5,1506 \text{ \AA}$ ($x = 0,025$); e entre $c = 13,8492$ ($x = 0,020$) e $c = 13,8523$ ($x = 0,010$), em conformidade com o disposto no padrão de difração ICSD n° 61118 ($a = b = 5,1474 \text{ \AA}$ e $c = 13,8561$), e o citado na literatura. Por exemplo, Salim *et al.* (2023) reportaram a síntese do NL puro com $a = b = 5,1566 \text{ \AA}$ e $c = 13,85$.

Em relação ao NC, os resultados encontrados de a variaram entre $4,9929 \text{ \AA}$ e $4,9981 \text{ \AA}$; de b entre $14,0000 \text{ \AA}$ e $14,2893 \text{ \AA}$ e de c entre $5,5830 \text{ \AA}$ e $5,9117 \text{ \AA}$, próximo aos valores reportados por Kamimura *et al.* (2018) $a = 4,9991 \text{ \AA}$, $b = 14,1566 \text{ \AA}$, $c = 5,7540 \text{ \AA}$, que sintetizaram a fase monoclinica do NC por meio da reação de estado sólido ($650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas em ar), a partir de Nb_2O_5 e CuO .

Sabe-se ainda que a estrutura dos átomos de $CuNb_2O_6$ é composta pelos clusters octaédricos distorcidos Jahn-Teller, $[CuO_6]$ e $[NbO_6]$, nos quais os centros dos átomos (metais) são circundados por seis átomos de oxigênio, e os octaedros são ligados por bordas compartilhadas ao longo das arestas, gerando uma cadeia em zigue-zague ordenada e repetida de $[CuO_6]$ - $[NbO_6]$ e/ou $[CuO_6]$ - $[LiO_6]$ (Cheng *et al.*, 2024; Kormányos *et al.*, 2016).

Ainda de acordo com a Tabela 3.1, o refinamento Rietveld das amostras confirmou o $LiNbO_3$ como sendo a fase majoritária em todos os catalisadores, com as seguintes porcentagens: $x = 0,005 - 96,89\%$; $x = 0,010 - 96,24\%$; $x = 0,015 - 96,05\%$; $x = 0,020 - 95,72\%$; $x = 0,025 - 94,71\%$. Para $CuNb_2O_6$, as referidas amostras apresentaram as porcentagens de $3,11\%$, $3,76\%$, $3,95\%$, $4,28\%$ e $5,29\%$, respectivamente. Portanto, o acréscimo na porcentagem de dopagem das amostras pelos íons Cu^{2+} resultou no aumento de impurezas na estrutura do NL.

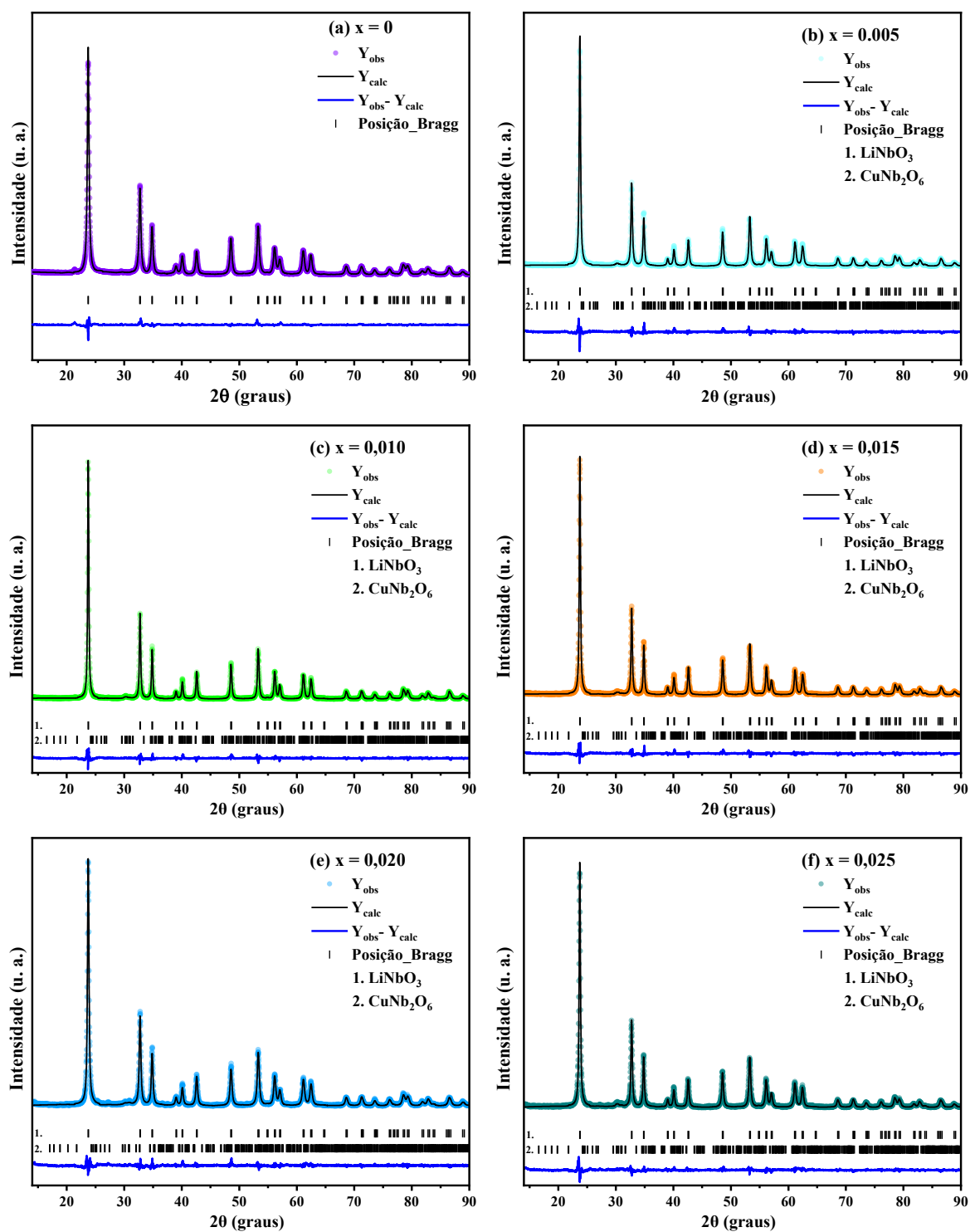


Figura 3.4. Gráficos do refinamento estrutural de Rietveld para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0.005$; (c) $x = 0.010$; (d) $x = 0.015$; (e) $x = 0.020$; e (f) $x = 0.025$.

Tabela 3.1. Resultados do refinamento estrutural de Rietveld, contendo os dados dos cristais, tamanho de cristalito, parâmetros estatísticos para as amostras sintetizadas nesse trabalho e os padrões de LiNbO₃ e CuNb₂O₆, cartões ICSD n° 61118 e n° 81046, respectivamente.

Dados cristais	Amostras											Cartão ICSD n° 61118	Cartão ICSD n° 81046
	x = 0	x = 0,005		x = 0,010		x = 0,015		x = 0,020		x = 0,025			
	LiNbO ₃	LiNbO ₃	CuNb ₂ O ₆	LiNbO ₃	CuNb ₂ O ₆	LiNbO ₃	CuNb ₂ O ₆	LiNbO ₃	CuNb ₂ O ₆	LiNbO ₃	CuNb ₂ O ₆		
SC	Trigonal	Trigonal	Monoclinic	Trigonal	Monoclinic	Trigonal	Monoclinic	Trigonal	Monoclinic	Trigonal	Monoclinic	Trigonal	Monoclinic
GE	<i>R-3c</i>	<i>R-3c</i>	<i>P21/c</i>	<i>R-3c</i>	<i>P21/c</i>	<i>R-3c</i>	<i>P21/c</i>	<i>R-3c</i>	<i>P21/c</i>	<i>R-3c</i>	<i>P21/c</i>	<i>R-3c</i>	<i>P21/c</i>
a/ Å	5,1487	5,1481	4,9945	5,1475	4,9938	5,1466	4,9929	5,1487	4,9981	5,1506	4,9975	5,1474	4,9991
b/Å	5,1487	5,1481	14,0000	5,1475	14,1461	5,1466	14,1788	5,1487	14,2893	5,1506	14,2000	5,1474	14,1566
c/Å	13,8521	13,8522	5,9117	13,8523	5,8029	13,8511	5,7692	13,8492	5,5830	13,8519	5,7774	13,8561	5,7540
α/°	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
β/°	90	90	90,919	90	89,099	90	91,026	90	92,160	90	90,819	90	91,718
γ/°	120	120	90	120	90	120	90	120	90	120	90	120	90
V/ Å ³	318,0158	317,9370	413,348	317,8636	409,8797	317,7283	408,3549	317,9374	398,4513	318,2411	409,9431	317,9400	407,03
D _{hkl} /nm	26,0(6)	35,1(4)	-	43,9(3)	-	44,5(7)	-	41,7(6)	-	41,1(0)	-	-	-
ε × 10 ⁻⁶	1,14	1,23	-	1,29	-	1,39	-	1,44	-	1,50	-	-	-
Z	6	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4
R _p	8,6	11,0	11,0	11,1	11,1	11,6	11,6	11,4	11,4	12,3	12,3	-	-
R _{wp}	11,6	14,2	14,2	14,7	14,7	15,1	15,1	15,1	15,1	15,7	15,7	-	-
χ ²	1,48	1,80	1,80	1,98	1,98	2,08	2,08	1,86	1,86	1,99	1,99	-	-
χ _r	100,0	96,89	3,11	96,24	3,76	96,05	3,95	95,72	4,28	94,71	5,29	-	-

Legenda: SC = sistema cristalino; GE = grupo espacial; V = volume da célula unitária; parâmetros de rede (*a*, *b* e *c*), ângulos (*α*, *β*, *γ*); Z = fórmulas por célula unitária; parâmetros de qualidade do refinamento Rietveld (R_p, R_{wp}, χ²), D_{hkl} = tamanho de cristalito, ε = microdeformação, e χ_r = composição (%) de cada fase

O tamanho de cristalito (D_{hkl}) e a microdeformação – ε da rede cristalina dos nanomateriais foram estimados neste trabalho, com o auxílio das equações e do gráfico de Williamson-Hall (W-H). A equação de W-H (Equação 1) foi obtida de acordo com o modelo de deformação uniforme (UDM), utilizado quando a microdeformação é gerada a partir de uma deformação isotópica dos cristais, ou seja, espalhada uniformemente por toda a rede cristalográfica (Costa *et al.*, 2021).

$$\beta_{Tot} \cos \theta = 4. \varepsilon. \sin \theta + \frac{k\lambda}{D_{hkl}} \quad (1)$$

onde, β_{Tot} é a contribuição do tamanho de cristalito e da microdeformação, obtida a partir do FWHM de difração do cristal nos planos hkl , λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($\text{CuK}\alpha_1 = 0,15406 \text{ nm}$), θ é o ângulo de difração característico de cada pico de difração presente no padrão de DRX, e $k = 0,9$ é o fator adimensional referente a forma do cristalito para partículas aproximadamente esféricas.

Desse modo, os valores de D_{hkl} e ε foram obtidos a partir da equação da reta, $y = ax + b$, resultante do gráfico de W-H, em que $\beta_{Tot} \cos \theta$ (eixo y) está em função de $4. \sin \theta$ (eixo x). Onde ε equivale ao coeficiente angular da reta, ou seja, “a”, obtido a partir do ajuste dos pontos. Por outro lado, o D_{hkl} foi calculado a partir da correspondência do termo “ $b = k\lambda/D_{hkl}$ ”, onde b é o valor do intercepto ou coeficiente linear da reta (Bentes *et al.*, 2024).

O gráfico W-H para a fase de LiNbO_3 das amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$, assim como a variação do tamanho de cristalito e da microdeformação da rede para os materiais sintetizados estão dispostos na Figura 3.5(a e b). Os valores encontrados para ε foram $1,14 \times 10^{-6}$, $1,23 \times 10^{-6}$, $1,29 \times 10^{-6}$, $1,39 \times 10^{-6}$, $1,44 \times 10^{-6}$ e $1,50 \times 10^{-6}$ referentes aos materiais $x = 0$; $x = 0,005$; $x = 0,010$; $x = 0,015$; $x = 0,020$ e $x = 0,025$, respectivamente. Ao passo que seus respectivos tamanhos de cristalitos apresentaram os seguintes valores: 26,0(6), 35,1(4), 43,9(3), 44,5(7), 41,7(6) e 41,1(0) nm.

É possível observar que a microdeformação cresceu na medida em que as concentrações de Cu^{2+} nas amostras aumentaram. Isso se deve por conta de que à medida que se incluem íons dopantes no NL, o Cu^{2+} apresenta tendência de ocupar os sítios de Li; aumentar a quantidade de defeitos cristalinos e das vacâncias de oxigênio na estrutura do LiNbO_3 , e introduzir distorções na rede, como foi possível observar nos resultados obtidos.

Com relação ao tamanho de cristalito, observou-se um crescimento de ~70% da amostra $x = 0$ quando comparada com a $x = 0,015$, e depois um declínio de 6,3% e 7,6%, de $x = 0,015$ para $x = 0,020$ e $x = 0,025$, respectivamente. Isso mostra que em concentrações até 1,5% na estrutura do NL, o Cu^{2+} favorece o efeito de coalescência e agregação dos grãos, resultando em aumento do D_{hkl} . Em contrapartida, a adição de Cu^{2+} em concentração igual ou acima de 2% causou redução no D_{hkl} , provavelmente ligada ao surgimento de tensões, devido ao excesso de dopante.

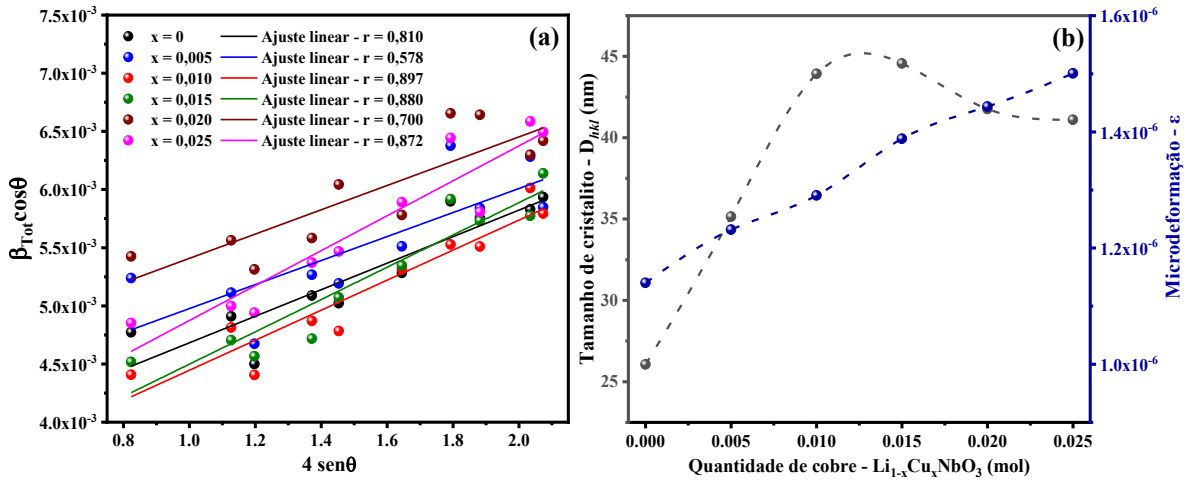


Figura 3.5. a) Gráfico de Williamson-Hall e b) correlação entre tamanho de cristalito e microdeformação dos $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ sintetizados.

O estudo das propriedades vibracionais dos catalisadores obtidos foi realizado por espectroscopia vibracional Raman, como mostra a Figura 3.6(a-b). Nota-se uma clara diferença da amostra $x = 0$ para as demais, observa-se que há uma linha de base alta, sem a presença de bandas vibracionais do NL puro. Esse fato se dá em razão da intensidade alta de luminescência para essa amostra, suprimindo assim a intensidade das bandas características do material.

Sugere-se que o tratamento térmico do PPN realizado a 500°C , contribui com a formação de pontos quânticos ou “*single atom*” de carbono, influenciando em menor ou maior grau nas propriedades luminescente da matriz. Essas impurezas aumentam o potencial de confinamento quântico, acarretando o aumento do efeito luminescente (Zheng; Tao; Yang, 2024).

Em contrapartida, para as amostras dopadas com cobre ($x \geq 0,005$), ainda que haja influência da luminescência, como pode ser notado pela linha de base alta, é possível visualizar as bandas vibracionais características do LiNbO_3 em 151 cm^{-1} , 238 cm^{-1} , 316 cm^{-1}

¹, 366 cm⁻¹, 428 cm⁻¹ e 583 cm⁻¹ referentes ao modo fônon transversal óptico E (E(TO)); e em 258 cm⁻¹, 275 cm⁻¹, 334 cm⁻¹ e 613 cm⁻¹, atribuídos ao modo A₁(TO), e 869 cm⁻¹ ao modo fônon longitudinal óptico (LO) (Alves; Aguilar; Berutti, 2024; Jiang *et al.*, 2024; Mazkad *et al.*, 2024; Tian *et al.*, 2024; Zanatta, 2023).

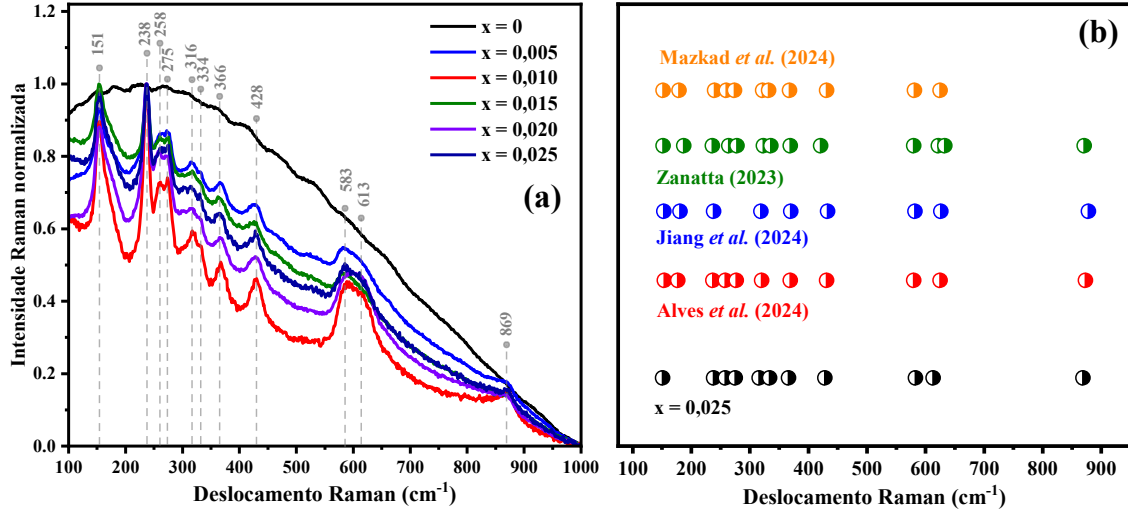


Figura 3.6. Espectro vibracional Raman para as amostras experimentais Li_{1-x}Cu_xNbO₃ (0 ≤ x ≤ 0,025 mol)

Todas as bandas identificadas estão de acordo com a literatura reportada conforme apresentada no parágrafo anterior, como também, os dispostos na Figura 3.6b. Nota-se ainda, que a ausência das bandas características da fase CuNb₂O₆, possa estar relacionada à fração minoritária associada a referida fase, o que não permite a visualização dos modos ativos em virtude da supressão destes modos pela fase majoritária.

Entretanto, sugere-se que a notável mudança no comportamento dos espectros vibracionais das amostras dopadas com cobre se deva ao efeito da alteração das propriedades ópticas do material e da introdução de defeitos cristalinos, que nesse caso atuam como centros de recombinação não radiativa e armadilhas, resultando na supressão da intensidade do sinal de fotoluminescência, e consequentemente, no aumento da intensidade das bandas Raman.

As propriedades ópticas dos catalisadores foram estudadas por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) utilizando a técnica de reflectância difusa. O *bandgap* óptico (E_{gap}) para cada amostra foi obtido pelo método de Kubelka e Munk-Aussing (K-M) (Nobre *et al.*, 2019; Takeno *et al.*, 2024). A função de K-M ($F(R_{\infty})$) é matematicamente representada conforme as Equações 2 e 3.

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

$$(F(R_{\infty})h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1(h\nu - E_{gap}) \quad (3)$$

Onde k e s são, respectivamente, o coeficiente de absorção e de espalhamento, e o termo R_{∞} representa a reflectância absoluta, associada à relação entre a radiação absorvida pelas amostras e um padrão analítico ($R_{\infty} = R_{amostra} - R_{padrão}$), h é a constante de Planck ($h = 4,136 \times 10^{-15}$ eV·s), C_1 é a constante de proporcionalidade, e n equivale ao tipo de transição eletrônica. Nesse estudo, se utilizou o padrão BaSO₄ (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza), e foi empregado $n = 1/2$ (tipo direta permitida) para a amostra $x = 0$, enquanto para as amostras dopadas com íons cobre ($x = 0,005$; $x = 0,010$; $x = 0,015$; $x = 0,020$ e $x = 0,025$) adotaram-se $n = 2$ (tipo indireta permitida), conforme a literatura consultada (Liu *et al.*, 2015; Mansour; Bedjaoui; Trari, 2024).

Ao realizar estudo teórico computacional para o NL, a partir do método de Teoria do funcional da densidade (DFT – sigla em inglês para *Density functional theory*), Liu *et al.* (2016) afirmaram que as transições eletrônicas para o NL, geralmente, ocorrem quando os elétrons dos orbitais O 2p, do oxigênio, oriundos da banda de valência (BV) migram para os orbitais Nb 4d, do nióbio, que se encontram na banda de condução (BC).

Portanto, o valor de E_{gap} foi determinado utilizando a extrapolação da seção reta da curva parabolóide dos espectros obtidos experimentalmente. Esse valor corresponde ao eixo das abcissas quando realizada a plotagem dos valores $(F(R_{\infty})h\nu)^{\frac{1}{n}}$ em função da energia dos fótons, que foi obtido através da conversão do comprimento de onda (λ) de acordo com a equação de Planck ($E_{fóton} = 1240/\lambda$). A Figura 3.7(a-h) apresenta espectro UV-Vis por reflectância difusa, os gráficos modificados da função K-M $(F(R_{\infty})h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs $E_{fóton}$ e as posições de energia para as amostras $x = 0$; $x = 0,005$; $x = 0,010$; $x = 0,015$; $x = 0,020$ e $x = 0,025$.

A partir da Figura 3.7(a) é possível inferir que na região compreendida pelo espectro visível (400 – 800 nm) houve um aumento do percentual de reflectância, sobretudo para as amostras $x = 0,010$ e $x = 0,020$, sendo este efeito relacionado às transições eletrônicas entre os orbitais d dos íons cobre, o que torna-se uma evidencia da inserção de níveis intermediários entre as bandas eletrônicas, mesmo que sob menor contribuição na absorção

de fótons ao comparado com as transições eletrônicas características do LiNbO_3 (Nobre *et al.*, 2020).

Os valores de *bandgap*, que podem ser visualizados na Figura 3.7(b-g), para as amostras sintetizadas foram 3,95 (x = 0), 3,37 eV (x = 0,005), 3,45 eV, (x = 0,010), 3,21 eV (x = 0,015), 3,00 eV (x = 0,020) e 2,96 eV (x = 0,025). A amostra de LiNbO_3 puro apresentou valor condizente com os reportados pela literatura que variam entre 3,3 e 4,7 eV para dados experimentais (Guithi *et al.*, 2023; He *et al.*, 2021; Sanad; Toghan, 2021; Zanatta, 2022).

Além disso, segundo o reportado na literatura, as transições eletrônicas de NL geralmente ocorrem quando os elétrons dos orbitais O 2p do oxigênio, posicionados na banda de valência migram para os orbitais Nb 4d do nióbio localizados na banda de condução (Liu *et al.*, 2016).

Ao se analisar o efeito da dopagem no NL, em geral, notou-se a diminuição do E_{gap} conforme o aumento da porcentagem da dopagem de cobre, com exceção da amostra x = 0,010. A diferença entre o E_{gap} de x = 0,025 e x = 0 foi de ~1 eV. Esse decréscimo já era esperado, pois a adição de dopantes, neste caso o Cu^{2+} , contribui com a absorção de fótons de comprimento de onda na região do espectro visível. Além disso, houve o surgimento da fase de CuNb_2O_6 , juntos, contribuem com o aumento da densidade de defeitos cristalinos, microdeformação e distorções na rede, indicando que houve o surgimento de níveis intermediários de energia na região da banda proibida dos cristais de LiNbO_3 .

Neste sentido, Liu *et al.* (2015) sintetizaram nanocristais de Cu- LiNbO_3 pelo método de citrato-gel na razão molar 1:3:1 ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb:Cu(NO}_3)_2$) cujo E_{gap} do LiNbO_3 puro foi igual a 3,3 eV, enquanto o dopado com Cu^{2+} apresentou 2,96 eV. Nobre *et al.* (2020) reportaram uma diminuição no valor de E_{gap} de 0,55 eV quando o CaWO_4 foi dopado com 1% de cobre, de 4,0 eV para 3,45 eV, e atribuiu esse comportamento às distorções, grau de cristalinidade, defeito de curta e longa distância e novos níveis eletrônicos intermediários promovidos pelos íons de cobre na estrutura do material.

Os valores dos potenciais das bandas de condução (E_{BC}) e valência (E_{BV}) foram obtidos a partir dos resultados de espectroscopia de reflectância difusa. Estes foram estimados conforme a metodologia reportada por Mazkad *et al.* (2023), de acordo com as Equações 4-6.

$$E_{BC} = \chi - E_c - 0,5E_{\text{gap}} \quad (4)$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_{\text{gap}} \quad (5)$$

$$\chi (LiNbO_3) = \sqrt{\chi(Li) \times \chi(Nb) \times \chi(O)^3} \quad (6)$$

Onde, χ é a eletronegatividade do niobato de lítio, $E_c = 4,5$ eV, E_{gap} é o valor da energia do *bandgap* do NL, obtido experimentalmente neste estudo. Os valores de $\chi(Li)$, $\chi(Nb)$ e $\chi(O)$ adotados foram: 3,01 eV, 4,00 eV e 7,54 eV, respectivamente.

A Figura 3.7(h) mostra uma representação gráfica dos resultados obtidos de E_{BC} e E_{BV} para as amostras sintetizadas. Os valores encontrados de E_{BC} variaram entre -0,945 para $x = 0$ e -0,450 para $x = 0,025$, enquanto os de E_{BV} entre 3,005 e 2,510, o que leva a uma variação de 0,495 eV para ambos os potenciais.

É possível observar que todas as amostras são propícias ao processo de redução das moléculas de O_2 em radical $O_2^{\bullet-}$, devido ao seu potencial de BC ser energeticamente favorável, ou seja, valor mais negativo que o potencial de redução $O_2/O_2^{\bullet-}$ (- 0,33 eV). Por outro lado, também são promissoras no processo de oxidação das moléculas de água em radicais hidroxilos ($HO^{\bullet}$) e íons H^+ , pois possuem potencial de BV mais positivo que 2,33 eV. Entretanto, é importante destacar que não somente o valor de *bandgap* ou energia das bandas sejam os principais fatores a serem considerados, mas que o conjunto que envolve o tamanho de partícula, morfologia, área superficial, energia de superfície e defeitos cristalinos sejam a chave para a performance fotocatalítica.

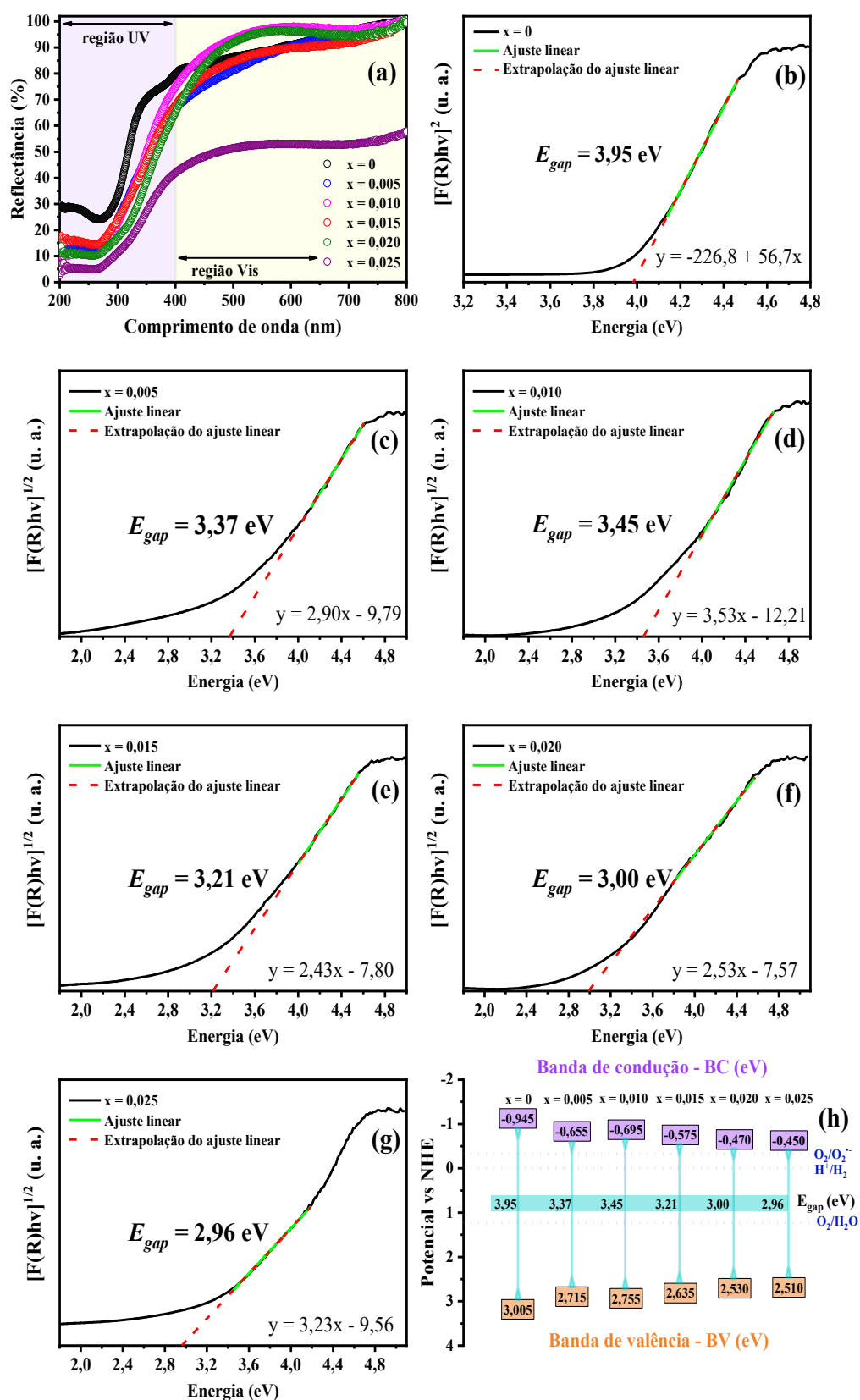


Figura 3.7. (a) UV-vis por reflectância difusa para todas as amostras; *bandgap* óptico- E_{gap} de (b) $x = 0$; (c) $x = 0,005$; (d) $x = 0,010$; (e) $x = 0,015$; (f). $x = 0,020$; (g) $x = 0,025$; e (h) posição de energia para BV e BC de todas as amostras.

A análise dos estados químicos dos elementos (Li, Nb, O, Cu e C) presentes nas amostras sintetizadas foi estudada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X excitados (XPS), conforme mostra nas partes da Figura 3.8(a-f). Ao analisar o espectro de *survey* (Figura 3.8(a)) foi possível identificar picos associados aos elétrons dos orbitais dos elementos: nióbio (Nb 3s, Nb 3p, Nb 3d, Nb 4s), lítio (Li 1s), carbono (C 1s), cobre (Cu 2p), e oxigênio (O 1s, OKLL).

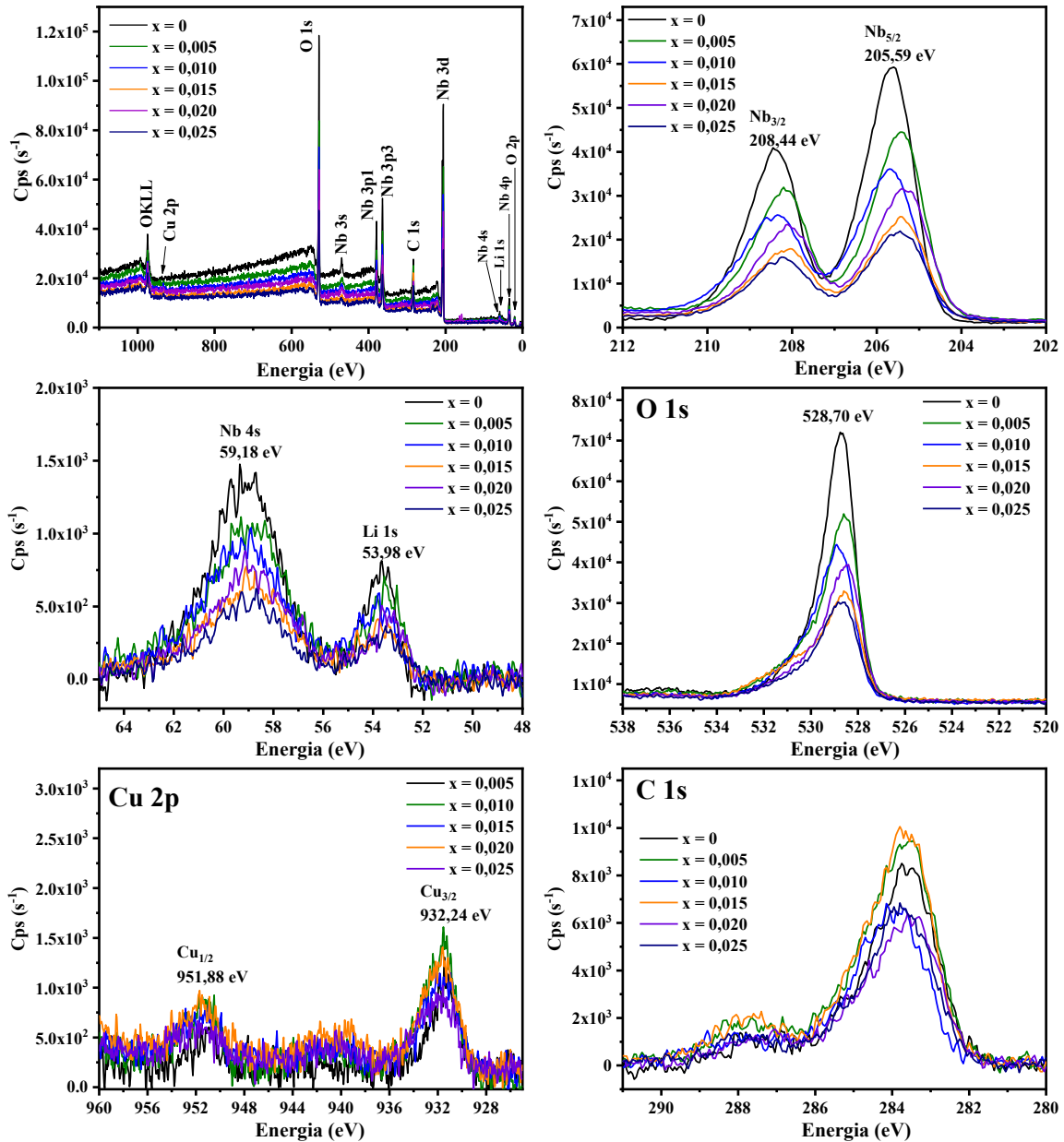


Figura 3.8.(a) espectro survey XPS e espectro de alta resolução de (b) Nb 3d, (c) Li 4s e Nb 4s, (d) O 1s, (e) Cu 2p e (f) C 1s para as amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$.

As Figuras 3.8(b-f) mostram os espectros de alta resolução XPS para os orbitais dos elementos Nb 3d, Nb 4s, Li 1s, O 1s, Cu 2p e C 1s de todos os materiais sintetizados. As energias de ligação próximas a 205,59 eV, 208,44 eV, 53,98 eV, 59,18 eV, 528,70 eV, 932,24 e 951,88 foram associadas aos estados químicos Nb 3d_{5/2}, Nb 3d_{3/2}, Li 1s, Nb 4s, O 1s e Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}, respectivamente, concordando com os relatados na literatura (Daniel *et al.*, 2024; Skryleva *et al.*, 2021). Além disso, levando em consideração que o pico associado ao estado de oxidação de C 1s se refere ao carbono residual do processo de tratamento térmico na síntese, além do carbono proveniente da fita de carbono utilizada na fixação das amostras, etapa que antecede a aquisição dos espectros XPS. Portanto, nenhuma declaração foi feita sobre o estado químico de C 1s devido à possibilidade de sobreposição de informações e possíveis inconsistências na análise.

A deconvolução dos picos associados às espécies Nb 3d (Figura 3.9), Li 1s (Figura 3.10), O 1s (Figura 3.11), e Cu 2p (Figura 3.12) foi realizada com o intuito de investigar em detalhes a composição dos estados químicos dos elementos lítio, nióbio, oxigênio e cobre nas amostras produzidas.

Com base nos resultados, foi possível observar que para todas as amostras, quando deconvoluídos, o orbital Nb 3d possui, em cada estado spin, Nb_{5/2} e Nb_{3/2}, dois picos, um pico atribuído ao estado de oxidação Nb⁴⁺ e outro à Nb⁵⁺, comportamento condizente com o reportado na literatura (Vidhya *et al.*, 2025; Yu *et al.*, 2024). Notou-se que a amostra x = 0 apresentou o maior percentual de composição de Nb⁴⁺, igual a 73,20%, enquanto a amostra que obteve o maior percentual de composição de Nb⁵⁺ foi x = 0,005, com 60,35%. A amostra x = 0,025 resultou em composição de Nb⁴⁺ e Nb⁵⁺ de 63,85% e 36,15%, respectivamente.

Os espectros deconvoluídos para os estados químicos Li 1s e Nb 4s mostraram que o maior percentual para o estado Nb 4s e o menor percentual para Li 1s foram obtidos pela amostra x = 0, iguais a 83,94% e 16,06%, respectivamente. Ao contrário da amostra x = 0,025, que apresentou os menores e maiores percentuais de Nb 4s e Li 1s, respectivamente, 69,81% e 30,19%, ou seja, à medida que se introduziram íons Cu²⁺ no material, os percentuais de composição de Nb 4s diminuíram, enquanto os de Li 1s aumentaram.

Com relação ao estado químico de O 1s, o pico centrado em ~ 529 eV foi deconvoluído em três curvas (representadas no gráfico nas cores: vermelho, amarelo e verde), que ocuparam a faixa de energia entre 525 e 535 eV. A banda mais intensa localizada em aproximadamente 529 eV, se refere à ligação Nb-O-Nb, a segunda banda (amarelo) é

associada a vacâncias de oxigênio (Ov), enquanto terceira banda (verde) está relacionada ao oxigênio em grupos hidroxila ou à formação de ligações O-Li (Kim *et al.*, 2017).

As deconvoluções também revelaram que as amostras com maior percentual associado às vacâncias de oxigênio foram $x = 0,020$ e $x = 0,025$. Isso indica que a partir de determinada porcentagem de dopagem, a inserção de Cu^{2+} na estrutura cristalina do LiNbO_3 , nesse caso, quando $x \geq 0,015$, o número de vacâncias do material também aumenta, o que pode influenciar o aumento do desempenho piezocatalítico dos materiais.

Esse resultado também corrobora o comportamento observado nas outras técnicas de caracterização já mencionadas, como as propriedades ópticas, ex.: valor de *bandgap* dos materiais, as alterações nos parâmetros de rede, tamanho de cristalito, e o aumento da microdeformação dos cristais. Além disso, Zhou *et al.* (2021) reportaram em seu estudo que as vacâncias de oxigênio cresceram com o aumento da concentração de dopagem de íons Cu^{2+} em filmes de LiNbO_3 , utilizando as porcentagens de 5% e 8% de Cu^{2+} .

Os espectros de deconvolução de Cu 2p das amostras dopadas com cobre revelaram dois picos em 932,24 eV e 951,88 eV, que correspondem a energia de ligação dos orbitais Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}, respectivamente. Adicionalmente, as amostras $x = 0,020$ e $x = 0,025$ apresentaram um pico satélite *shake-up* em 940,45, característico de Cu^{2+} devido a sua configuração eletrônica na camada 3d⁹ estar parcialmente preenchida. Por outro lado, as espécies Cu^+ não apresentam picos satélites bem definidos devido ao fato de que a camada 3d¹⁰ estar completamente preenchida, e o orbital 4s se encontrar desocupado (Elhadi *et al.*, 2025). Liu *et al.* (2015) afirmaram em seus estudos que o surgimento do pico satélite é uma indicação da valência +2 do cobre.

Segundo a literatura, os picos característicos das espécies de Cu^{2+} estão em 935 eV e 955 eV, referentes à Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}, respectivamente. Por outro lado, as energias de 932 eV e 952 eV dos orbitais Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2}, respectivamente, referem-se às espécies Cu^+ (Daniel *et al.*, 2024; Torres-Ochoa *et al.*, 2023). Portanto, os espectros de Cu 2p nesse estudo confirmaram o estado de oxidação +1 para os íons de cobre nas amostras $x = 0,005$; $x = 0,010$ e $x = 0,015$. Por outro lado, as amostras $x = 0,020$ e $x = 0,025$ também apresentaram o estado de oxidação +2. Esse resultado está em concordância com o reportado na literatura, no qual Zhou *et al.* (2021) relataram que o aumento da porcentagem de cobre (5% e 8% m/m) em filmes de LiNbO_3 aumentaram o estado de oxidação Cu^{2+} nos materiais.

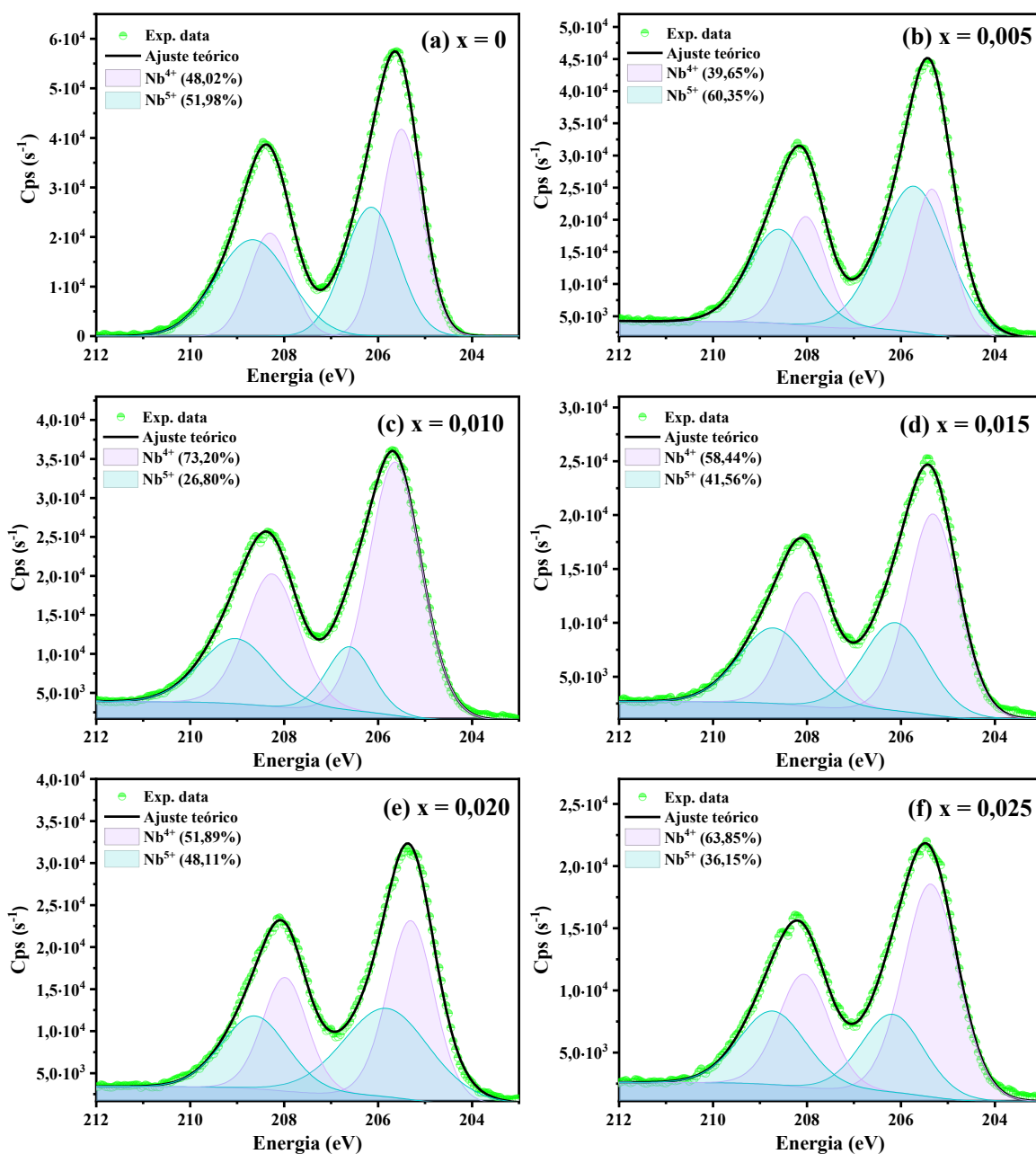


Figura 3.9. Deconvolução do espectro de alta resolução de Nb 3d para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$.

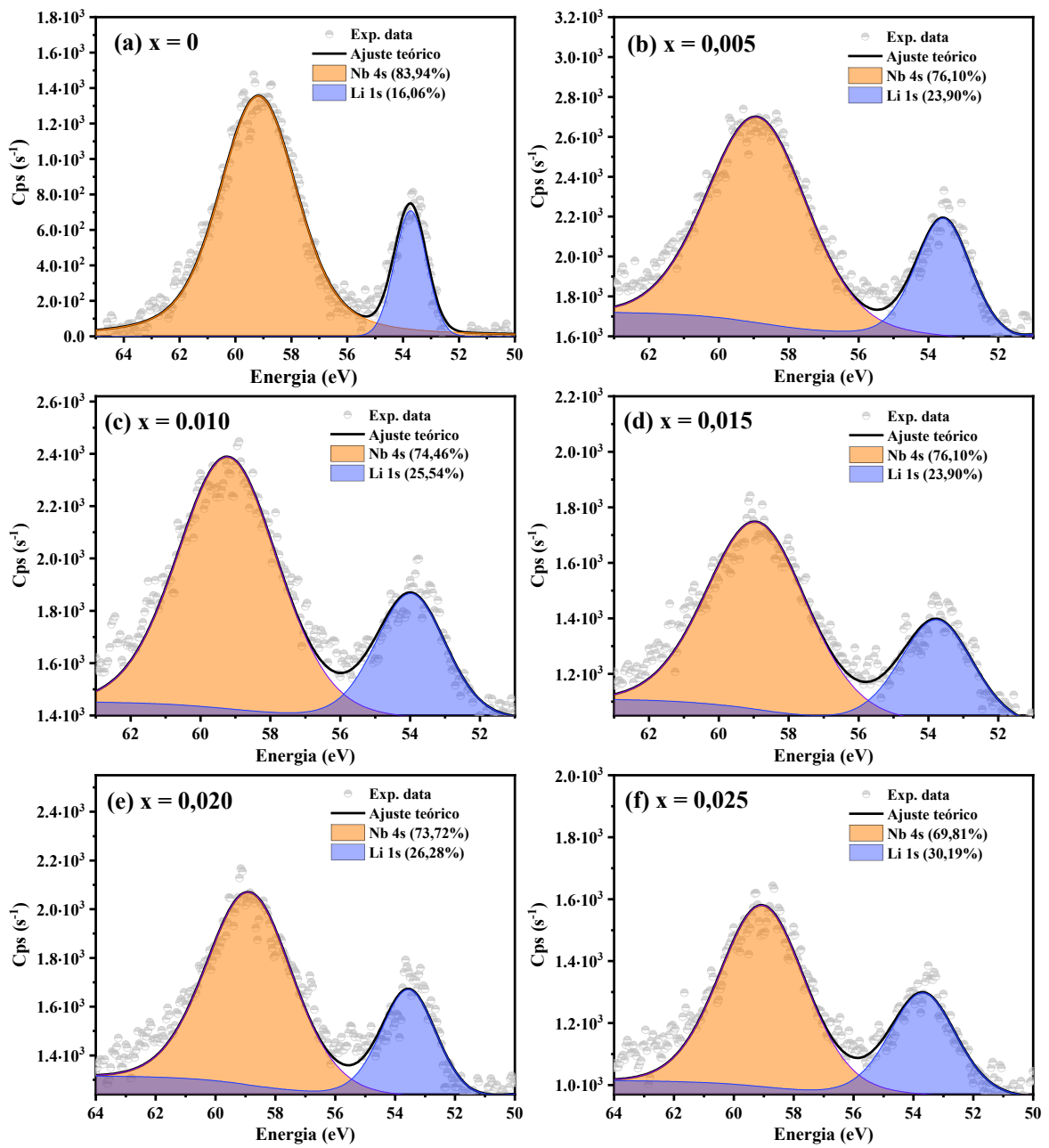


Figura 3.10. Deconvolução do espectro de alta resolução de Li 1s e Nb 4s para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$.

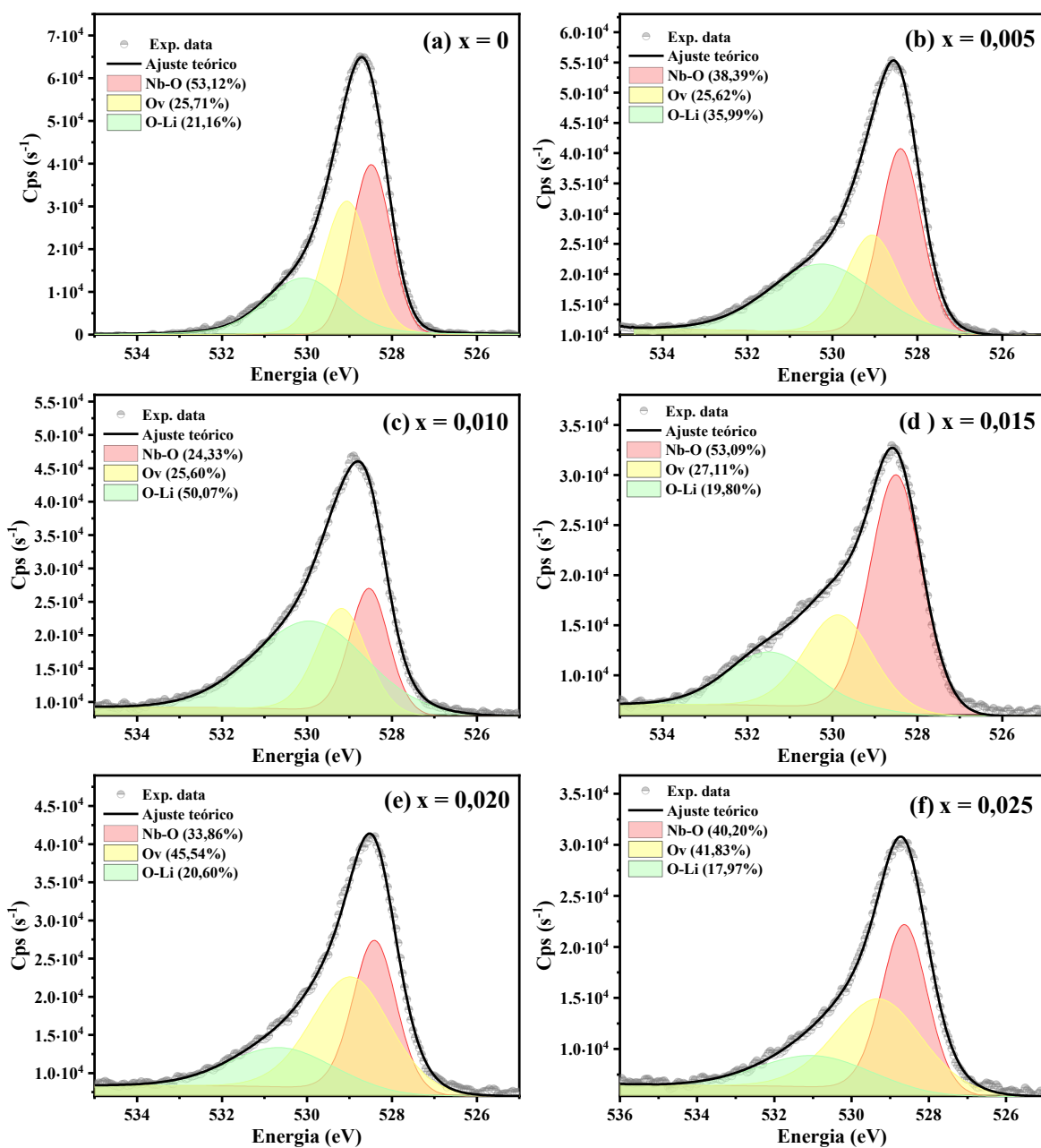


Figura 3.11. Deconvolução do espectro de alta resolução de O 1s para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$.

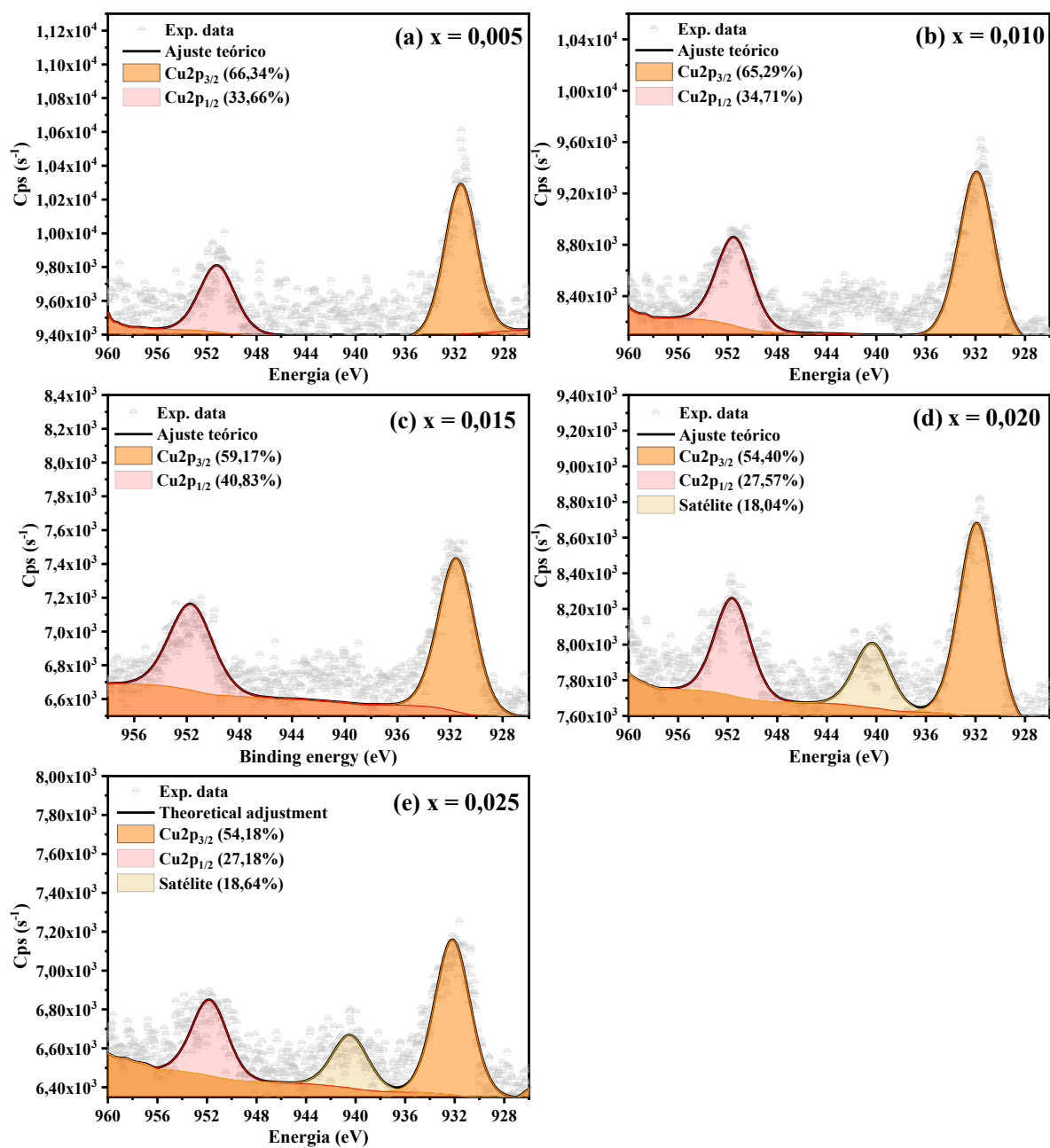


Figura 3.12. Deconvolução do espectro de alta resolução de Cu 2p para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$.

A fotoluminescência – FL fornece informações importantes sobre os semicondutores, como transições eletrônicas, impurezas, presença de defeitos na rede cristalina, e análise dos processos de separação e recombinação de cargas (Goktas *et al.*, 2020). Desse modo, o espectro de fotoluminescência dos $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ obtidos está apresentado na Figura 3.13.

De acordo com os valores máximos de absorção, neste caso, picos em 599 nm, 580 nm, 589 nm, 646 nm, 587 nm e 577 nm para amostras $x = 0$; $x = 0,005$; $x = 0,010$; $x = 0,015$; $x = 0,020$ e $x = 0,025$, respectivamente, indicam uma contribuição fotoluminescente na região do amarelo (565 a 580 nm) para as amostras $x = 0,005$; $x = 0,010$; $x = 0,020$ e $x = 0,025$; no laranja (590 a 625 nm) para $x = 0$ e no vermelho (625 a 740 nm) para $x = 0,015$.

É possível notar que a intensidade FL diminui com o aumento da dopagem por íons Cu^{2+} , portanto, sugere-se que a inserção de íons Cu^{2+} no LiNbO_3 tenha criado níveis intermediários entre a BC e a BV, como defeitos, armadilhas etc., resultando em uma melhor capacidade de separação de portadores ópticos do que o LiNbO_3 puro, que apresenta uma recombinação mais rápida do buraco de fotoelétrons na superfície do catalisador, conforme o reportado na literatura (Awada *et al.*, 2025; Vidhya *et al.*, 2025).

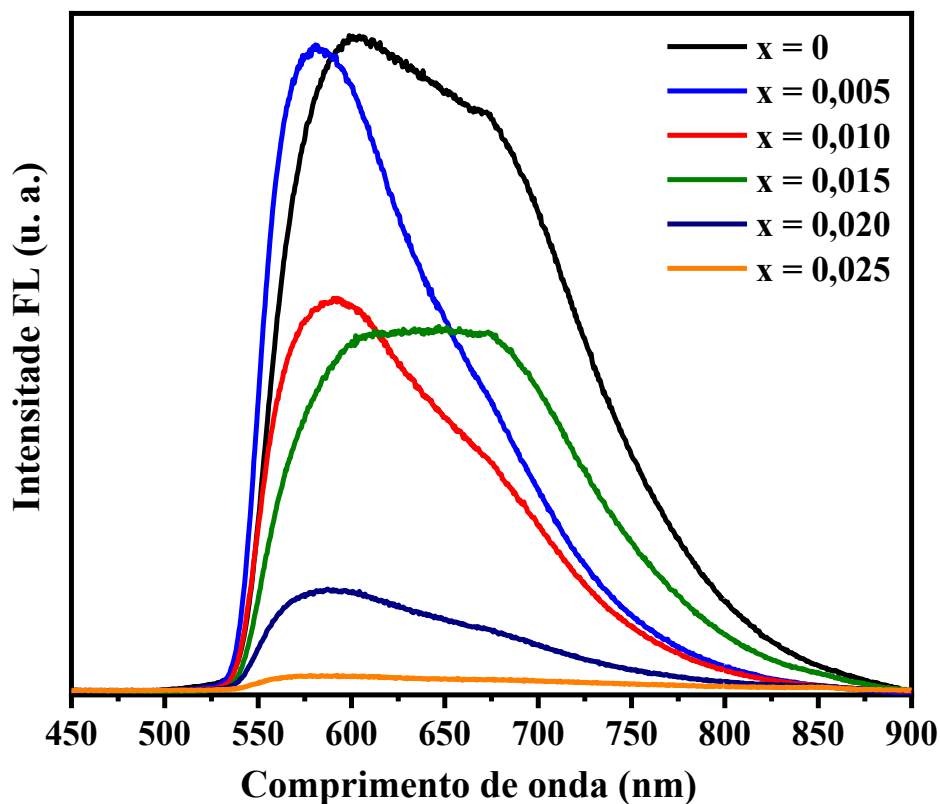


Figura 3.13. Espectros de FL dos $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$.

Também foram realizadas as deconvoluções dos espectros para todos os catalisadores sintetizados, que podem ser visualizados na Figura 3.14(a-f). Em termos percentuais, as amostras apresentaram o maior de emissão de FL na região do vermelho (625 a 740 nm), com os seguintes valores em porcentagem 50,59%; 44,36%; 43,84; 52,47%; 44,06% e 44,29% para as amostras $x=0$; $x=0,005$; $x=0,010$; $x=0,015$; $x=0,020$ e $x=0,025$, respectivamente.

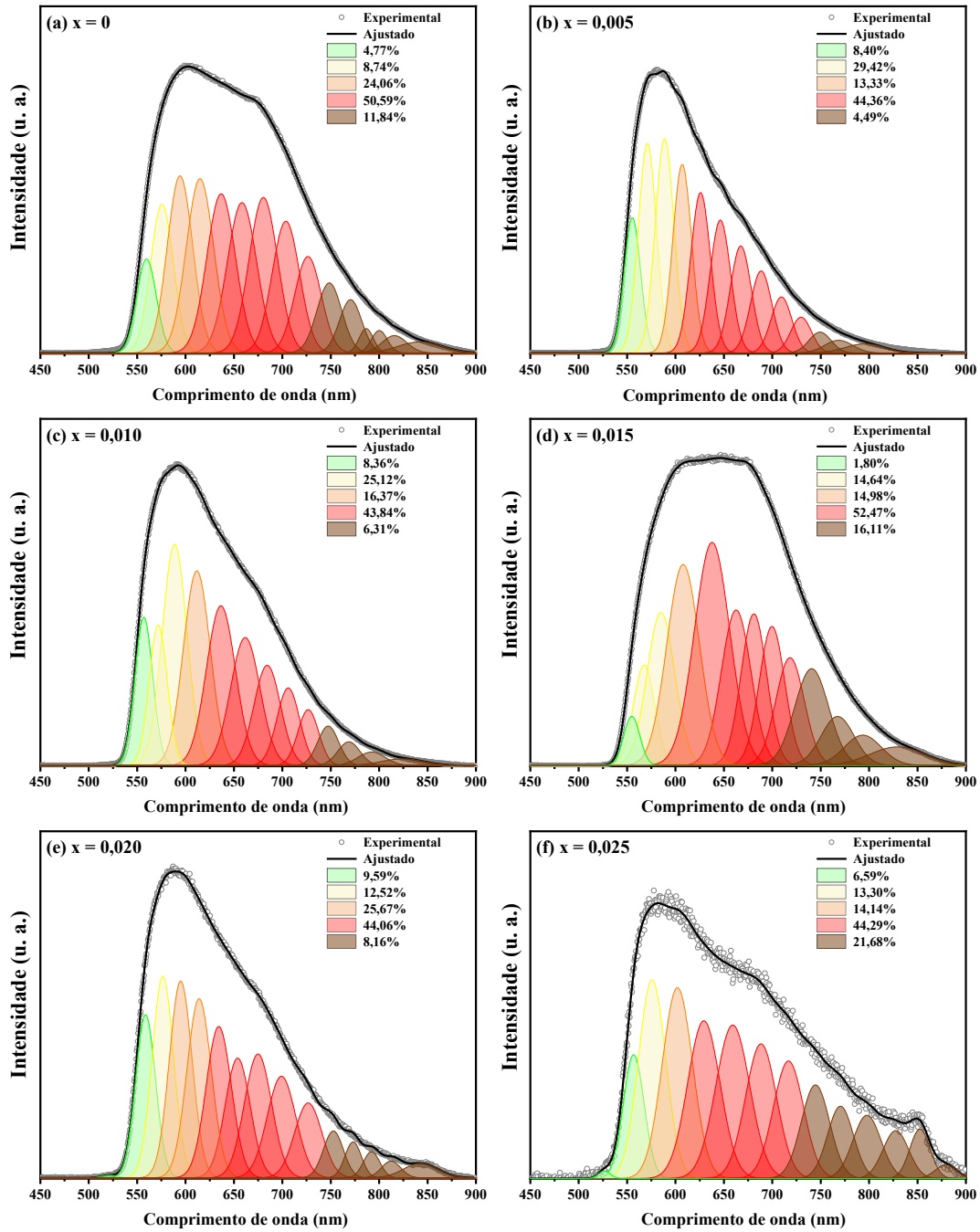


Figura 3.14. Espectros de FL deconvoluídos dos $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x=0$; (b) $x=0,005$; (c) $x=0,010$; (d) $x=0,015$; (e) $x=0,020$; e (f) $x=0,025$.

A análise morfológica das amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ foi realizada por MEV, conforme a Figura 3.15(a-h). É possível notar que todas as amostras obtidas apresentaram morfologias com tamanhos e formas irregulares, não homogêneas. Devido a isso, não foi possível calcular o tamanho das partículas. O processo de tratamento térmico realizado na síntese de Pechini resultou na aglomeração de nanopartículas, e na formação de estruturas com dimensões micrométricas de diversos formatos, como placas rígidas, esferas, colmeia etc.

Vale ressaltar que o método empregado nesse estudo utilizou uma resina derivada da mistura de etilenoglicol, ácido cítrico, e íons Nb^{4+} , Li^+ e Cu^{2+} , em meio aquoso. Adicionalmente, as amostras de LiNbO_3 calcinadas à 500 °C apresentaram carbono residual, resultado da decomposição incompleta de CO_2 , durante a etapa de policondensação das cadeias de carbono na formação da resina polimérica, o que resultou no aparecimento de estruturas com alta densidade de poros em dimensões micro e submicro, no formato de colmeias, o que está de acordo com a morfologia típica reportada na literatura para amostras obtidas pelo método do precursor polimérico (Goud *et al.*, 2024; Ribeiro; Kiminami; Costa, 2014; Ücker *et al.*, 2021, 2023).

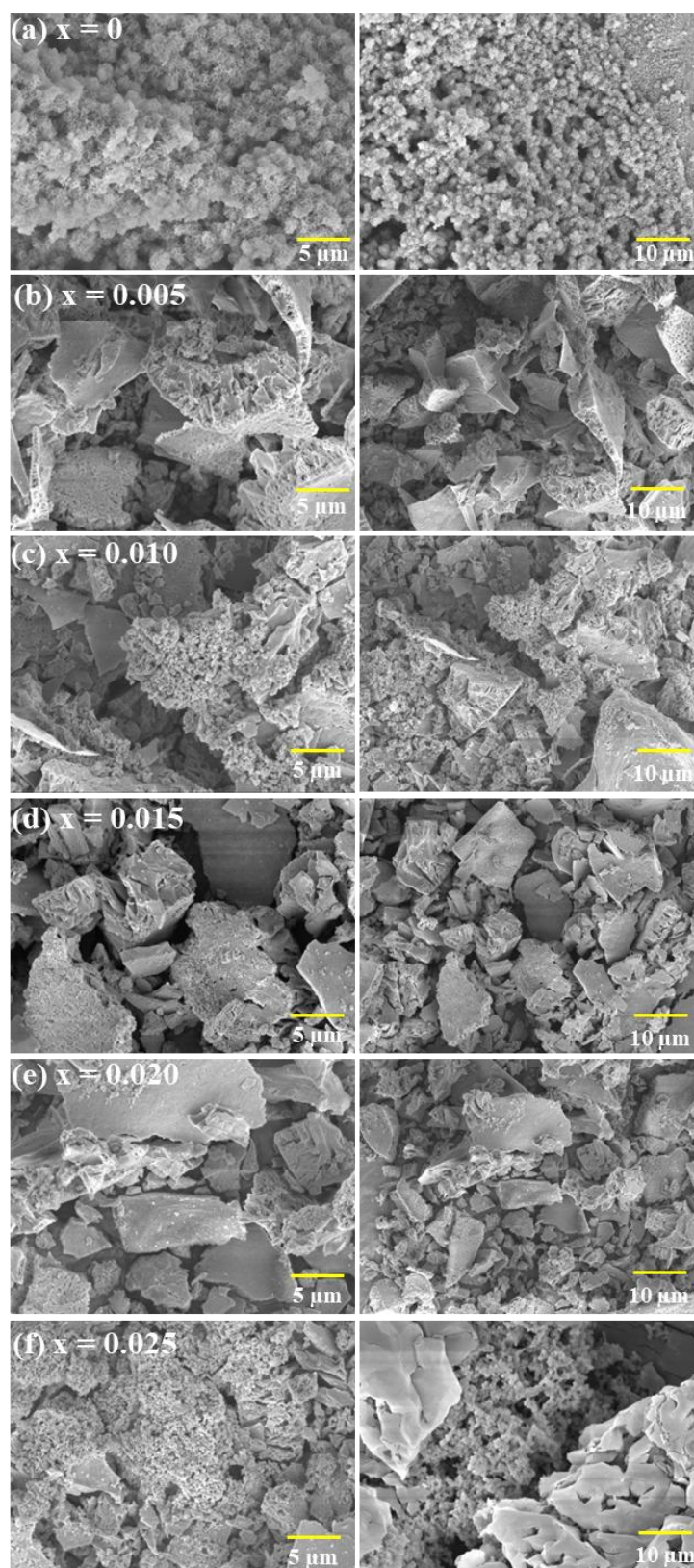


Figura 3.15. Imagens de MEV dos $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$.

A Tabela 3.2 mostra os valores de área superficial, volumes de poros e diâmetros de poros das amostras sintetizadas, obtidos pelos métodos desenvolvidos por Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett, Joyner, and Halenda (BJH). É possível notar que a área superficial, o volume de poro e o diâmetro de poro aumentam com a dopagem de íons cobre.

A área superficial variou entre $17,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($x = 0$) e $24,02$ ($x = 0,025$). Esse aumento da área superficial sugere que a superfície da amostra $x = 0,025$ apresenta uma superfície com maior disponibilidade para adsorção de moléculas, nesse sentido, baseado na literatura, o incremento da área superficial melhora tanto a transferência de massa quanto as taxas de reação, resultando no aumento da eficiência da catálise (Malayeri; Haghighat; Lee, 2019).

Tabela 3.2. Área superficial pelo método BET e volume e tamanho de poro pelo método BJH.

Parâmetros	Materiais – $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$					
	$x = 0$	$x = 0,005$	$x = 0,010$	$x = 0,015$	$x = 0,020$	$x = 0,025$
Área superficial: $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BET)	17,08	17,35	17,82	18,61	19,69	24,02
Volume de poro: $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (BJH)	0,049	0,057	0,064	0,069	0,074	0,092
Tamanho de poro: Å (BJH)	30,56	296,00	297,59	297,92	285,99	293,18

Além disso, a Figura 3.16(a-f) mostra as isotermas de fiossorção de N_2 para as amostras $x = 0$; $x = 0,005$; $x = 0,010$; $x = 0,015$; $x = 0,020$ e $x = 0,025$, assim como a distribuição do volume de poro e área de poro. O perfil apresentado no gráfico de adsorção/dessorção de N_2 para $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ são característicos de materiais mesoporosos, tipo IV, segundo a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) o que corrobora o apresentado nas análises de MEV para o material. Esse comportamento já foi observado na literatura por outros materiais utilizando o método de síntese sol-gel, como nanopartículas de SiO_2 , catalisadores de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, e o sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, dopados de 1 a 5% (mol) de Sr^{2+} (Al Khudhair *et al.*, 2021; Fei *et al.*, 2025; Foroutan *et al.*, 2020).

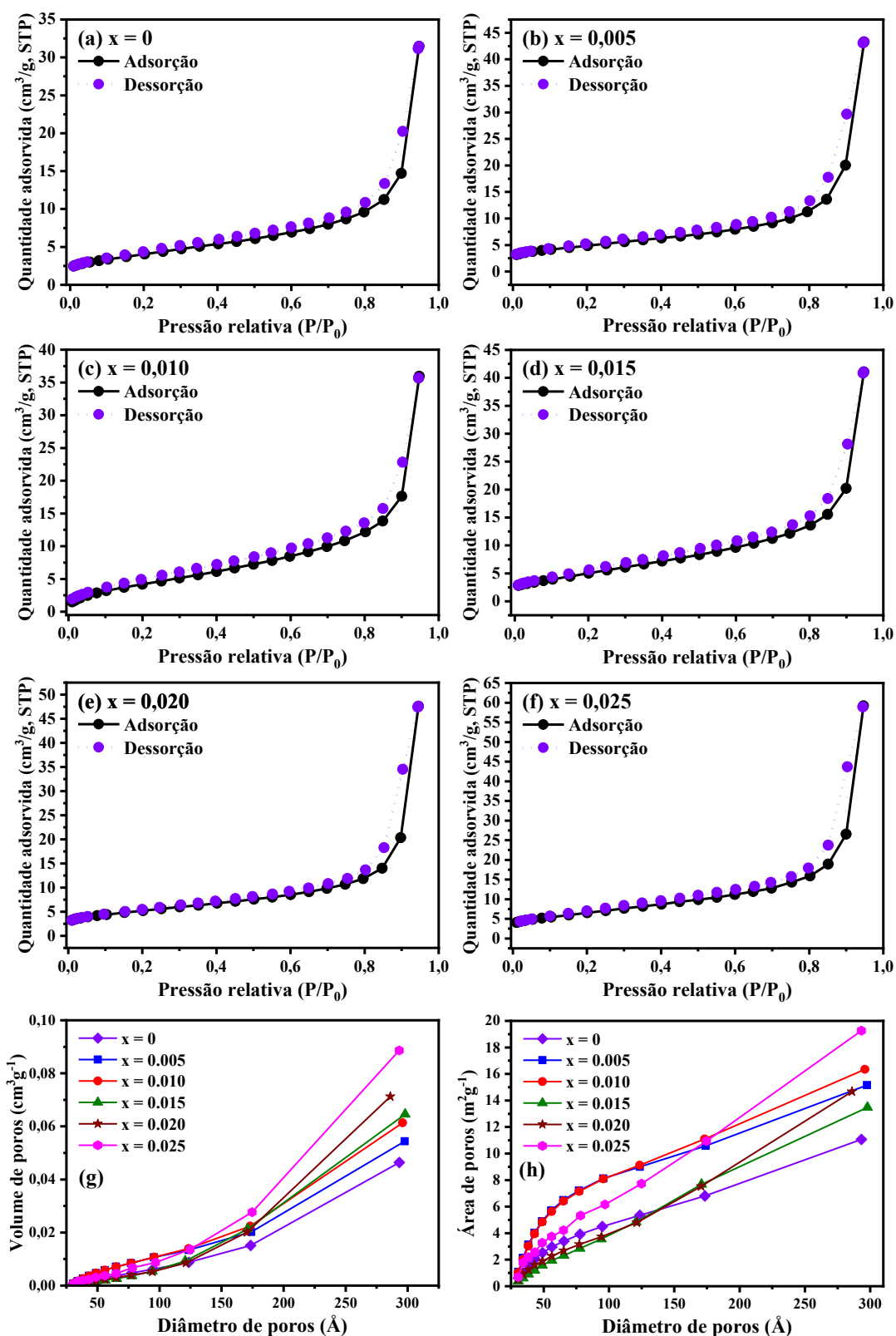


Figura 3.16. Isotermas de fisiosorção N_2 para as amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; (f) $x = 0,025$ e análise textural das amostras de NL: g) Volume de poros vs diâmetro de poros e (h) Área de poros vs diâmetro de poros.

Os resultados do monitoramento dos ensaios de piezocatálise por UV-vis visando o estudo da influência da porcentagem de dopagem do cobre no LiNbO_3 na redução do PNF em PAF podem ser visualizados na Figura 3.17(a-f).

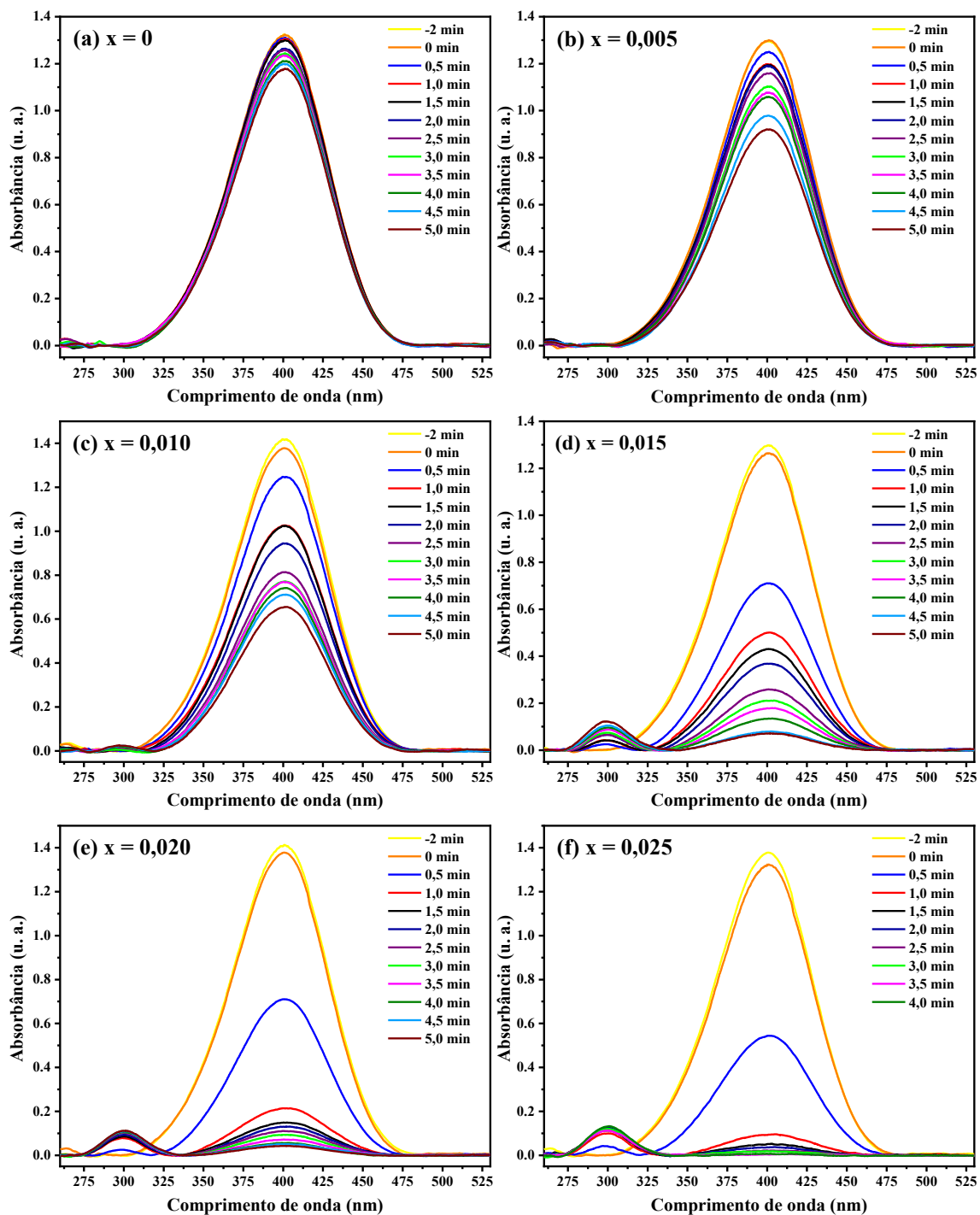


Figura 3.17. Resultados piezocatalíticos de UV-Vis para os $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,010$; (d) $x = 0,015$; (e) $x = 0,020$; e (f) $x = 0,025$.

Observou-se que, para amostras $x = 0$ e $x = 0,005$, embora tenha havido a diminuição da banda em $\lambda = 400$ nm (íon p-nitrofenolato - íon PNF), não houve o surgimento da banda em $\lambda = 300$ nm (PAF), evidenciando que a redução de PNF em PAF não ocorreu. Por outro lado, a partir da dopagem de 1% de Cu^{2+} na estrutura da rede, é notável o aparecimento da banda característica do PAF, sob maior intensidade para as amostras $x = 0,015$, $x = 0,020$ e $x = 0,025$.

Partindo dos valores obtidos dos espectros UV-Vis das amostras sintetizadas, foi possível plotar o gráfico C/C_0 vs tempo de exposição (Figura 3.18(a)) e a sua linearização (Figura 3.18(b)). O padrão de degradação seguiu o modelo cinético de primeira ordem proposto por Langmuir-Hinshelwood, expresso na Equação 7 (Ibrahim *et al.*, 2019).

$$-\ln \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) = k_{app} t \quad (7)$$

onde k_{app} é a constante de velocidade aparente, C_0 é a concentração inicial e C a concentração residual da solução de p-nitrofenol. O valor de k_{app} foi determinado a partir do coeficiente angular, dos dados obtidos pelo plot de $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ vs tempo de exposição, como apresentado na Figura 3.18(b). Além disso, o tempo de meia-vida das reações envolvidas ($t_{1/2}$), foi obtido pela relação apresentada na Equação 8.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 0,5}{k_{app}}. \quad (8)$$

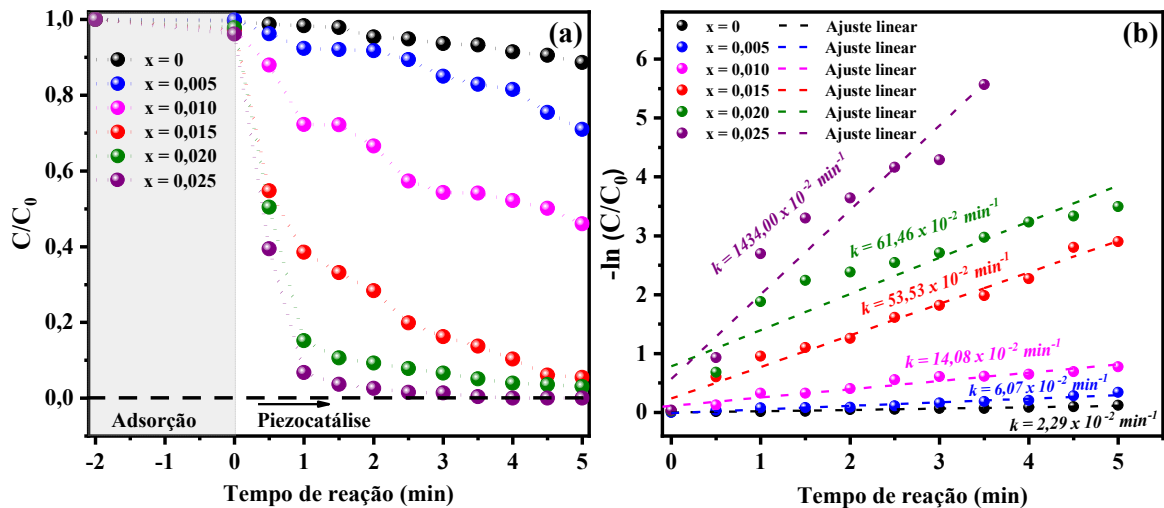


Figura 3.18. Gráfico C/C_0 vs tempo (min) e f) ajuste linear para a reação cinética de primeiro grau em função do tempo (min).

Esses resultados também podem ser visualizados na Tabela 3.3, assim como mostra os valores em % de redução nos tempos de 1; 2,5 e 4 minutos. A amostra que apresentou melhor performance foi a $x = 0,025$, com 2,5% de dopagem de Cu^{2+} , que alcançou 100% de redução do PNF em PAF, em apenas 4 minutos de reação. Como já apresentado nas figuras anteriores, as amostras $x = 0$ e $x = 0,005$ não foram capazes de reduzir o PNF, as porcentagens de 8,52% e 18,50%, respectivamente, se referem à degradação do íon PNF. As amostras $x = 0,015$ e $x = 0,020$ também apresentaram bom desempenho, com percentuais de redução do PNF de 89,70% e 96,06%, em 4 minutos.

Tabela 3.3. Valores % de redução de PNF em PAF nos tempos de 1; 2,5 e 4 min de piezocatálise, constante de velocidade (k_{app}) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) dos experimentos realizados

$\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$	Redução (%) em 1 min	Redução (%) em 2,5 min	Redução (%) em 4 min	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$
$x = 0$	1,66	5,09	8,52	$2,29 \times 10^{-2}$	30,27
$x = 0,005$	7,63	10,61	18,50	$6,07 \times 10^{-2}$	11,42
$x = 0,010$	27,71	42,66	47,79	$14,08 \times 10^{-2}$	4,92
$x = 0,015$	61,45	80,09	89,70	$53,53 \times 10^{-2}$	1,29
$x = 0,020$	84,80	92,15	96,06	$61,46 \times 10^{-2}$	1,13
$x = 0,025$	93,26	98,44	100	1434×10^{-2}	0,05

É possível observar ainda que a dopagem do LiNbO_3 pelo Cu^{2+} teve um efeito positivo na redução do PNF em PAF, por meio da piezocatálise. Sugere-se com base nas caracterizações realizadas: XPS, FL, DRX e refinamento Rietveld, que o cobre na forma de clusters $[\text{CuO}_6]$, introduziu distorções e tensões na rede, que modificaram as propriedades ópticas, adicionando níveis intermediários na banda proibida do LiNbO_3 , o que facilita o processo de desemparelhamento de pares e^-/h^+ , em virtude da facilidade em polarização da rede cristalina quando submetida a ativação mecânica por vibração ultrassônica, e consequentemente, a redução do grupo nitro ($-\text{NO}_2$) em amino ($-\text{NH}_2$).

A amostra $x = 0,025$ apresentou $k_{app} = 1434 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e o menor valor de $t_{1/2}$, igual a 0,05 min. Em comparação com o LiNbO_3 puro ($t_{1/2} = 30,27 \text{ min}$), apresentou um processo oxidativo ~605 vezes mais rápido. Além disso, com apenas 1 minuto de reação foi capaz de alcançar 93,26% de performance na redução do PNF em PAF.

Ghorai (2015) reportou a redução de PNF em PAF em 10 minutos, utilizando 100 mg do catalisador: niobato de ferro modificado com titânio ($\text{Fe}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{1.995}$), na presença de luz UV, em 50 mL de solução, $C_0 = 0,0139 \text{ g.L}^{-1}$, na presença de NaBH_4 (0,054 g.L^{-1}). Enquanto Ibrahim *et al.* (2019) obtiveram em seu trabalho 94% em 35 minutos,

utilizando nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, nas seguintes condições: 100 mg de catalisador, 50 mL de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de PNF, 6,2 mL de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaBH_4 , sob luz UV. E Velusamy *et al.* (2023) alcançaram a atividade fotocatalítica de 98% em 4 min, nos seguintes parâmetros: 0,15 mg de catalisador nanocompósito de óxido de grafeno e ZnO , luz UV, 4,8 mL de solução de PNF ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 0,25 mL de NaBH_4 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Os resultados do estudo de equilíbrio de adsorção, influência do NaBH_4 , e a influência do catalisador na reação, assim como o gráfico C/C_0 podem ser visualizados na Figura 3.19(a-d). A reação de adsorção foi realizada sob agitação magnética, nas seguintes condições reacionais: 50 mg do catalisador $x = 0,025$, que apresentou melhor performance piezocatalítica, 50 mL de solução de PNF ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 6,2 mL de solução de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Foi possível observar que em 30 minutos de reação, não houve a formação do PAF, com degradação do PNF de apenas 5,43%, ou seja, se confirma a importância da vibração ultrassônica como fonte de energia mecânica capaz de polarizar o LiNbO_3 .

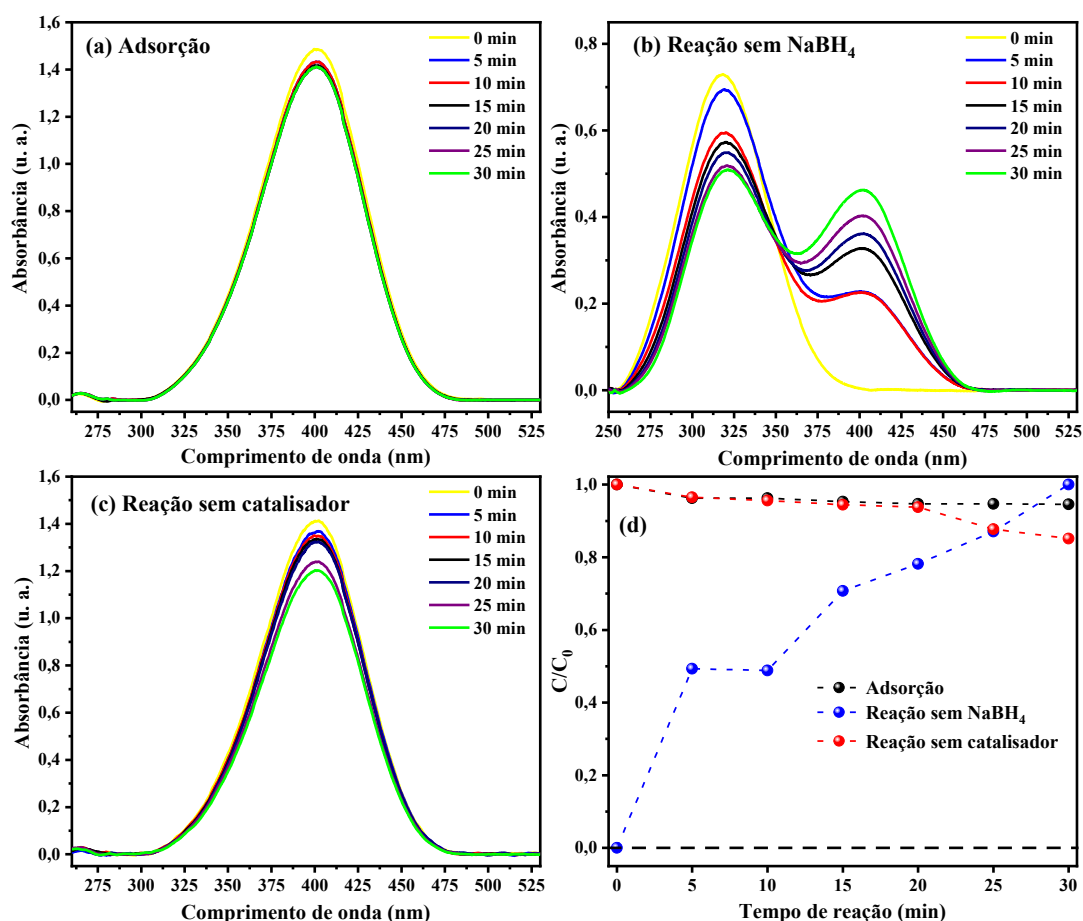


Figura 3.19. Resultados piezocatalíticos de UV-Vis da amostra $x = 0,025$, nas seguintes condições: (a) ensaio de equilíbrio de adsorção, (b) reação sem o NaBH_4 , (c) reação sem o catalisador, e (d) gráfico C/C_0 dessas reações.

Na reação sem o NaBH_4 , os parâmetros foram os mesmos da adsorção, só que desta vez utilizou-se o ultrassom ao invés do agitador magnético. Percebe-se que em 0 min, há o aparecimento da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 317 \text{ nm}$, característica do PNF, e à medida que a reação avança, a intensidade dessa banda decresce, e a banda com $\lambda_{\text{máx}} = 400 \text{ nm}$ cresce, formando o íon p-nitrofenolato, comprovando a grande influência que o agente redutor NaBH_4 exerce na reação, resultado condizente com o reportado na literatura consultada (Chen *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2020).

O resultado da reação sem catalisador indica que não houve formação do PAF, assim ocorreu uma degradação do PNF de ~15%, ou seja, o NaBH_4 não conseguiu reduzir o PNF em PAF sem o auxílio do catalisador, nesse caso, o $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$. Ibrahim *et al.* (2019) afirmaram em seu estudo que o NaBH_4 é incapaz de reduzir o íon PNF por si só, corroborando assim o resultado obtido nesse estudo.

A Figura 3.20 mostra a performance piezocatalítica de $x = 0,025$ sob diferentes concentrações iniciais de PNF, utilizando os seguintes parâmetros de análise: 50 mg de catalisador, 50 mL de solução de PNF e 6,2 mL de solução de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). É possível observar que houve a completa redução do PNF em PAF para as concentrações de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 4, 6 e 10 minutos de reação, respectivamente. Enquanto que para as amostras de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em 10 minutos, houve redução de 86,16% e 80,57%, respectivamente. A diminuição no desempenho piezocatalítico nas concentrações de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se deve ao fato do maior número de moléculas no meio reacional, ocasionando a saturação dos sítios ativos na superfície do $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$.

O estudo da influência da dosagem do catalisador pode ser visualizado na Figura 3.21. As reações foram realizadas utilizando o catalisador $x = 0,025$, 50 mL de solução de PNF a $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, condição otimizada no experimento descrito anteriormente, e 6,2 mL de solução de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). No tempo de 10 minutos, as massas de catalisador iguais ou maiores que 25 mg reduziram 100% do PNF, diferentemente da massa de 10 mg que apresentou 86,50%. Esse fato pode ser explicado tomando como base a relação entre o número de moléculas e a disponibilidade de sítios ativos do catalisador, sendo para a dosagem de 10 mg, inviável para a reação de conversão do PNF em PAF de forma completa. Já para o tempo de 6 min, os resultados para 10 mg, 25 mg, 50 mg e 75 mg foram 77,59%; 98,11%; 98,95% e 75 mg 95,94%, respectivamente.

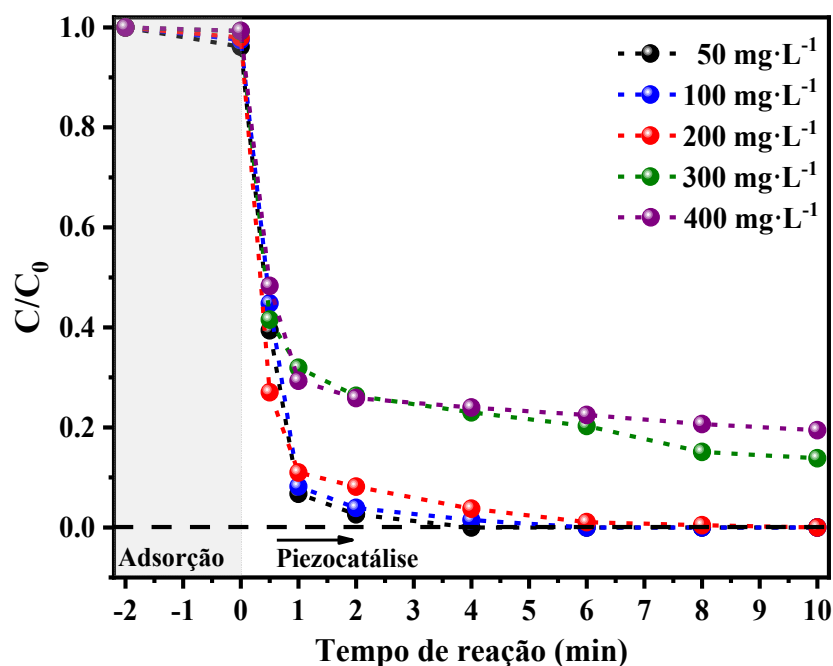


Figura 3.20. Performance piezocatalítica de $x = 0,025$ sob diferentes concentrações iniciais de PNF.

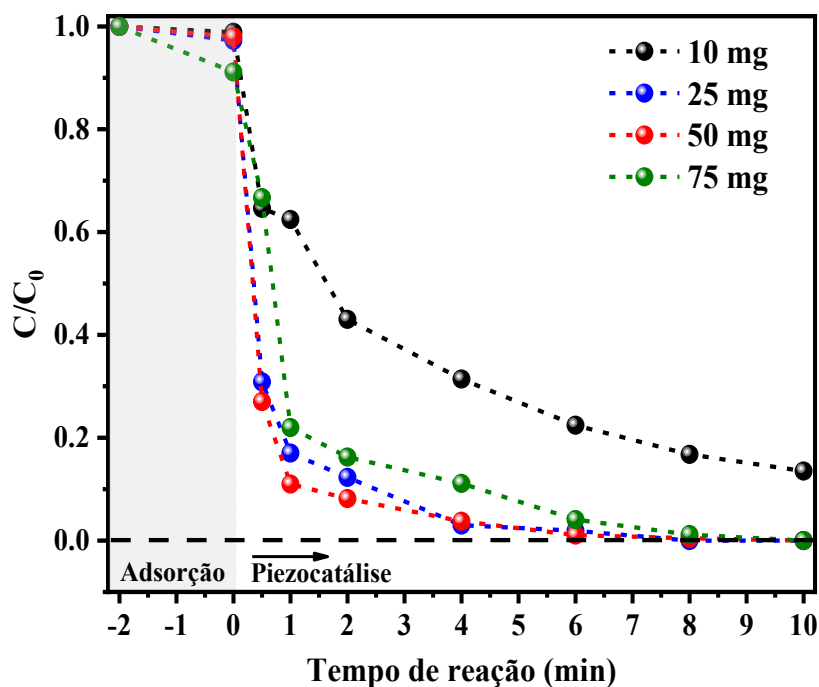


Figura 3.21. Performance piezocatalítica de $x = 0,025$ sob diferentes dosagens de catalisador.

A investigação do efeito dos capturadores radiculares no desempenho piezocatalítico da redução do PNF em PAF, foi realizado utilizando os reagentes: 1) ácido ascórbico (AA) como capturador de elétrons (e^-), 2) oxalato de amônio (OA) como capturador de buracos

(h^+), 3) benzoquinona (BQ) como capturador de radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$), e 4) terc-butanol (*t*-BuOH) como capturadores de radicais hidroxilos ($HO^{\bullet}$).

Os parâmetros de análise utilizados foram: 50 mg do catalisador $x = 0,025$, 50 mL de PNF ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 6,2 mL de solução de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), e concentração dos inibidores $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O ensaio SC se refere à piezocatálise realizada sem capturador. A Figura 3.22(a-f) mostra o gráfico C/C_0 vs tempo de exposição, o percentual de redução da degradação do PNF no tempo de 4 min e os espectros de UV-Vis de monitoramento da reação para cada capturador.

Os resultados mostraram que no tempo de 4 minutos, o teste sem capturador realizou a redução de 96,24% de PNF em PAF, enquanto AA, AO, BQ e *t*-BuOH apresentaram porcentagens de degradação do PNF de 91,38%, 93,34%, 88,28% e 88,86%. Por outro lado, ao se analisar o espectro UV-Vis, nota-se que houve a formação do PAF para todos os testes com capturadores, exceto AA. O que indica uma alta supressão da performance catalítica na ausência dos e^- . Portanto, infere-se que a principal contribuição das espécies oxidativas no processo piezocatalítico ocorre pelos elétrons.

Ibrahim *et al.* (2019) relataram em seu trabalho que o processo fotocatalítico empregando nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ocorreu exclusivamente, por meio do mecanismo de redução por transferência direta de elétrons, e não pela rota de oxidação (h^+ ou $HO^{\bullet}$) ou espécies redutoras de $O_2^{\bullet-}$.

Ainda com base nos resultados do estudo dos sequestradores radiculares, fica claro que o ácido ascórbico inibe a ação da amostra $x = 0,025$ na redução do PNF em PAF. Ou seja, essa reação ocorre via mecanismo de transferência de elétrons. Desse modo, a proposta do mecanismo de redução do PNF pelo $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ está representada graficamente na Figura 3.23.

Como reportado na literatura por Zhao *et al.* (2015), o mecanismo da redução do PNF em PAF segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, no qual o NaBH_4 sofre hidrólise, formando o íon B(OH)_4^- e o H^+ , então, o H^+ é transferido para o nanocatalisador e adsorvido na superfície. Por fim, o hidrogênio presente na superfície do material reage com PNF produzindo o PAF. Por outro lado, a redução de PNF em PAF, via linha direta de transferência de elétrons, ocorre de maneira gradual, ocasionando a formação dos intermediários: *p*-nitrosfenol e *p*-hidroxilaminofenol. Além disso, utiliza o total de seis elétrons e seis H^+ (Ahmed *et al.*, 2019).

Portanto, nesse estudo, sugere-se que o $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ desempenha um papel ativo na piezocatálise. Primeiramente, os clusters $[\text{CuO}_6]$ ocupam os espaços que eram destinados às vacâncias de oxigênio na estrutura do LiNbO_3 . Desse modo, quando submetido à vibração pelas ondas acústicas, o $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ adsorve em sua superfície tanto o *p*-nitrofenol quanto o agente redutor (NaBH_4), proporcionando a transferência de $2 e^-$ na formação de cada intermediário, no total de $6 e^-$, e consequentemente promovendo a formação do PAF, enquanto o NaBH_4 fornece as espécies de H^+ .

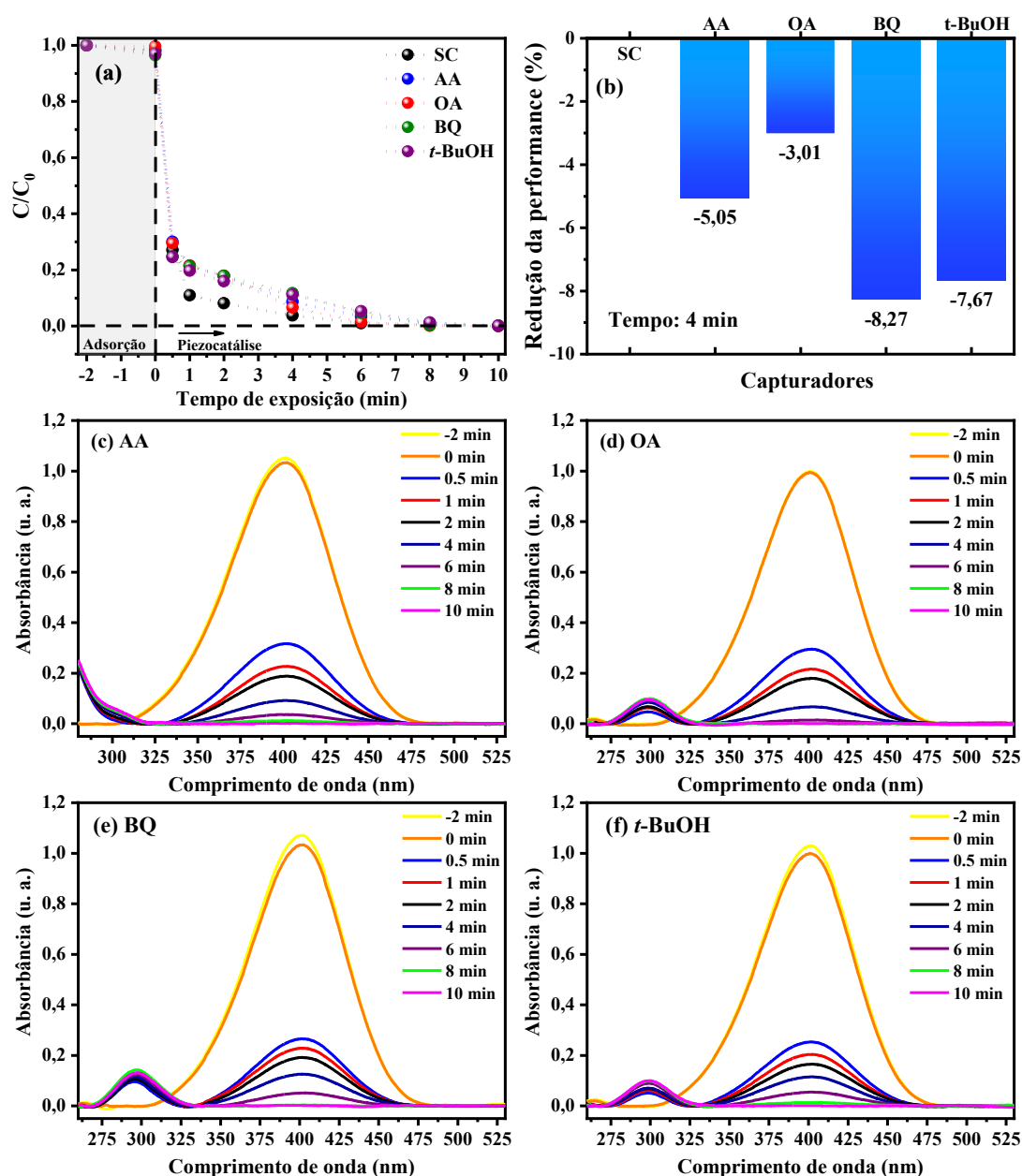


Figura 3.22. (a) Gráfico C/C_0 do catalisador $x = 0,025$ na presença de capturadores radiculares, (b) redução da porcentagem de cada radical na degradação do PNF, e gráfico UV-Vis das reações de cada capturador, sendo (c) AA, (d) AO, (e) BQ e (f) *t*-BuOH.

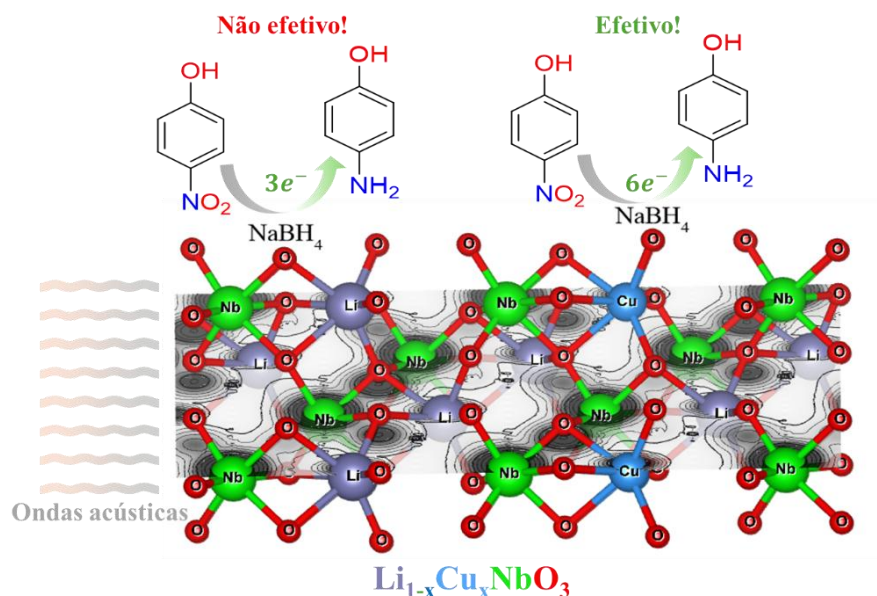


Figura 3.23. Representação esquemática da proposta de mecanismo para redução de PNF em PAF.

Por outro lado, o LiNbO_3 puro não foi efetivo na reação devido à maior dificuldade dos íons Li^+ fornecerem elétrons para o meio reacional quando comparados aos íons Cu^{2+} . Isso pode explicar a razão das melhores performances piezocatalíticas terem sido das amostras $x = 0,020$ e $x = 0,025$, devido ao fato de que ambas apresentaram os estados de oxidação +2 para os íons de cobre, resultados obtidos a partir da análise de XPS.

Por fim, o estudo da estabilidade do piezocatalisador $x = 0,025$ foi realizado por meio da sua reutilização no processo de piezocatálise, durante 4 ciclos consecutivos, no qual, após cada ciclo, o catalisador foi recuperado por meio de centrifugação, lavado com álcool isopropílico P.A. e seco em estufa para retirada das impurezas. Os parâmetros reacionais utilizados foram: 50 mg do catalisador, 50 mL de PNF ($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e 6,2 mL de solução de NaBH_4 ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Os resultados obtidos mostram uma completa porcentagem de redução de PNF em PAF para os ciclos 1 e 2; e 94,12% e 93,07%, para os ciclos 3 e 4, respectivamente, que podem ser visualizados na Figura 3.24(a). Adicionalmente, a Figura 3.24(b) mostra o DRX antes e após o 4º ciclo de reuso, na qual se observou a diminuição da intensidade dos picos de difração, principalmente o plano (012) em $2\theta = 23,7^\circ$, porém com a manutenção da estrutura cristalina e morfologia das nanopartículas.

No estudo realizado por Areeb *et al.* (2021), o fotocatalisador Cu-NiO-ZrO_2 apresentou ~93% de eficiência ao ser submetido ao quarto ciclo do teste de reuso, utilizando as condições reacionais 20 mg de catalisador, $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de PNF, solução de NaBH_4 0,025

mol·L⁻¹, em 5 min, sob radiação UV, resultado similar ao reportado neste trabalho, mesmo sem utilizar a fonte de luz. Portanto, é possível concluir que a síntese realizada pelo método de Pechini modificado produziu um piezocatalisador com capacidade de reutilização satisfatória e excelente performance piezocatalítica.

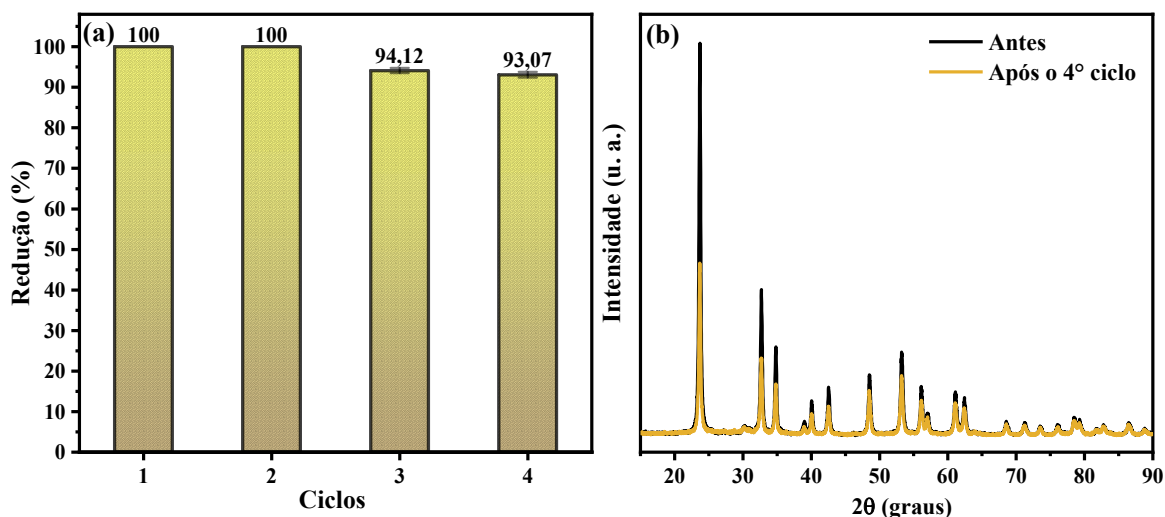


Figura 3.24. a) Resultado da porcentagem de redução de PNF em PAF, utilizando o catalisador $x = 0,025$, realizada no estudo do reuso por 4 ciclos. b) DRX do catalisador antes e após os ciclos.

3.4. Conclusão

Em suma, as nanopartículas de niobato de lítio dopados com íons Cu^{2+} foram obtidos com sucesso utilizando o método dos precursores poliméricos – Pechini, adotando as porcentagens de dopagem $0 \leq x \leq 0,025$ mol. O DRX e o refinamento Rietveld confirmou que as amostras de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ com $x \geq 0,005$ apresentaram além da fase majoritária trigonal de LiNbO_3 , a fase CuNb_2O_6 , com percentual de no máximo 5%.

Os modos vibracionais identificados pela espectroscopia Raman foram capazes de identificar todos os modos ativos característicos de LiNbO_3 nas amostras sintetizadas, com exceção do NL puro, devido à alta luminescência ter suprimido as bandas de vibração molecular.

As propriedades ópticas por espectroscopia de reflectância difusa e fotoluminescência revelaram um decréscimo no *bandgap* óptico, variando entre 3,95 e 2,96 eV, ocasionado pela dopagem de íons Cu^{2+} no LiNbO_3 , que apresentou supressão na intensidade de emissão luminescente para os materiais $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ com $x \geq 0,005$, resultante da formação de defeitos cristalinos, vacâncias, tensões e deformações causados pela dopagem.

Os espectros XPS revelaram que as amostras $x = 0,020$ e $x = 0,025$ apresentaram o maior percentual de vacâncias de oxigênio dentre todas as amostras, assim como o estado de oxidação dos íons de cobre de +2, resultado do surgimento do pico satélite característico, enquanto os outros catalisadores sintetizados apresentaram o estado de oxidação +1 para o cobre.

A melhor performance piezocatalítica apresentada foi a da amostra $x = 0,025$ que promoveu a completa redução do PNF ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), no tempo de 4 minutos, apresentando $t_{1/2}$ igual a 0,05 min, assim como reduziu $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de PNF em apenas 8 min. A investigação do catalisador quanto aos sequestradores radiculares, mostrou que a principal contribuição das espécies oxidativas na piezocatálise foi relacionada aos elétrons.

Por fim, os testes de reutilização do catalisador em 4 ciclos consecutivos apresentaram desempenho superior a 93%, mostrando-se um material promissor nas reações de redução do *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol por meio da piezocatálise.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A investigação da temperatura de calcinação na síntese de niobato de lítio, utilizando o método dos precursores poliméricos Pechini modificado, visando aplicações fotocatalíticas frente ao corante Rodamina B, foi reportado pela primeira vez nesse estudo.

Concluiu-se que o NL sintetizado na temperatura de 500 °C apresentou a fase pura de LiNbO_3 , enquanto em temperaturas maiores (600 a 800 °C), houve a formação do polimorfo secundário LiNb_3O_8 . Além disso, todas as amostras foram eficientes no processo de descoloração da RhB, com destaque para a amostra LiNb600, que apresentou efeito sinérgico entre as fases, e descoloriu completamente o corante em apenas ~ 30 min, e performance fotocatalítica acima de 91%, depois de 5 ciclos de reuso consecutivos.

Adicionalmente, o niobato de lítio dopado com íons cobre - $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$, nas proporções de $0 \leq x \leq 0,025$ mol foi empregado pela primeira vez como piezocatalisador na reação de redução do *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol, utilizando o NaBH_4 como agente redutor. Os resultados indicaram que a amostra $x = 0,025$ foi capaz de reduzir completamente o PNF em PAF em apenas 4 minutos, com $t_{1/2} = 0,05$ min. Dessa forma, a presente tese atingiu todos os objetivos propostos.

Com base nas experiências vivenciadas durante a execução desta tese, e os resultados obtidos, propõem-se como estudos futuros, investigar a dopagem do niobato de lítio com outros metais, por exemplo, prata, cobalto, níquel e manganês, o que possibilita ampliar as possibilidades de aplicações dos materiais híbridos para novos campos de interesse industrial, principalmente a optoeletrônica, sensoriamento eletroquímico, dispositivos de armazenamento de energia, antimicrobianos e fotocatalisadores. Tornando, portanto, este estudo como pioneiro no grupo de pesquisa, sobretudo no contexto amazônico.

REFERÊNCIAS

ABIT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em: 02 jan. 2024.

ABRAHAM, S. C.; MARSH, P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate. **Acta Crystallographica**, v. B42, p. 61–68, 1986.

ABU BAKAR, Faridah; MOHD FOAD, Nur Syahidatul Insyirah. Synthesis of TiO_2 photocatalyst with tunable optical properties and exposed facet for textile wastewater treatment. **Results in Optics**, v. 13, p. 100545, 1 dez. 2023.

ADEBAYO, Matthew A.; AREO, Felicia I. Removal of phenol and 4-nitrophenol from wastewater using a composite prepared from clay and *Cocos nucifera* shell: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Resources, Environment and Sustainability**, v. 3, p. 100020, 1 mar. 2021.

AHMED, Altaf *et al.* Covalently linked porphyrin-graphene oxide nanocomposite: synthesis, characterization and catalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 19738–19751, 1 nov. 2019.

AL KHUDHAIR, Atheer *et al.* One-step non-hydrolytic sol-gel synthesis of mesoporous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ catalysts for ethylene oligomerization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 322, p. 111165, 2021.

ALDAWSARI, Abdullah M. *et al.* Activated carbon/MOFs composite: AC/ $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$, synthesis and application in high performance adsorption of p-nitrophenol. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, n. 9, p. 693–703, 2020.

ALISTE, M. *et al.* Reclamation of agro-wastewater polluted with thirteen pesticides by solar photocatalysis to reuse in irrigation of greenhouse lettuce grown. **Journal of Environmental Management**, v. 266, n. April, p. 110565, 2020.

ALOTHOUM, Mohd Al Saleh; AWADA, Chawki. The Fabrication of Lithium Niobate Nanostructures by Solvothermal Method for Photocatalysis Applications: A Comparative Study of the Effects of Solvents on Nanoparticle Properties. **Ceramics**, v. 7, n. 4, p. 1554–1565, 1 dez. 2024.

ALVES, Annelise Kopp; AGUILAR, Henrique Emilio; BERUTTI, Felipe Amorim. Eco-friendly activation of cotton textiles with LiNbO_3 nanoparticles for enhanced self-cleaning and antibacterial performance. **Ceramics International**, v. 50, p. 46187–46195, 15 nov. 2024.

AMALINA, Farah *et al.* A review of eco-sustainable techniques for the removal of Rhodamine B dye utilizing biomass residue adsorbents. **Physics and Chemistry of the Earth** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2022.

ASGARI, Shadi *et al.* Electron/hole piezocatalysis in chemical reactions. **Materials Advances**, v. 4, p. 6092–6117, 1 nov. 2023.

ASHRAF, Uzma; CHAT, Oyais Ahmad; DAR, Aijaz Ahmad. An inhibitory effect of self-assembled soft systems on Fenton driven degradation of xanthene dye Rhodamine B. **Chemosphere**, v. 99, p. 199–206, 2014.

ASLAM, M. *et al.* Evaluation of sunlight induced structural changes and their effect on the photocatalytic activity of V_2O_5 for the degradation of phenols. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, n. 1, p. 127–135, 2015.

AWADA, Chawki *et al.* Narrowing of lithium niobate band gap by fabricating Ag/MWCNT/LiNbO₃ nanocomposites for solar—Driven photocatalysis applications. **Optical Materials**, v. 164, p. 117048, 1 jul. 2025.

BAALOUJ, Oussama *et al.* Simultaneous removal of antibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, n. January, p. 102089, 2021.

BAKHEET, Belal *et al.* Inhibition of polymer formation in electrochemical degradation of p-nitrophenol by combining electrolysis with ozonation. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 17–21, 2014.

BAZAN-WOZNIAK, Aleksandra *et al.* Low-rank coals as precursors of effective carbonaceous adsorbents for the removal of Rhodamine B. **Journal of Molecular Liquids**, v. 389, p. 122949, 1 nov. 2023.

BEN ALI, Majda *et al.* Copper-decorated Biochar derived from sludge as eco-friendly nano-catalyst for efficient p-nitrophenol reduction. **Catalysis Today**, v. 459, p. 115421, 1 nov. 2025.

BENHSINA, Elhassan *et al.* Synthesis of silver manganese tri-vanadate $AgMn_2V_3O_{10}$ and its catalytic activity on the conversion of para-nitrophenol to para-aminophenol. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 117, n. May, p. 107979, 2020.

BENTES, Sávio Castro *et al.* β -SnWO₄ as yellow lead-free pigment by ball milling method: Rietveld refinement, morphology, optical and colorimetric properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 314, p. 128827, 15 fev. 2024.

BHAGAVANNARAYANA, G. *et al.* A study of the effect of annealing on Fe-doped LiNbO₃ by HRXRD, XRT and FT-IR. **Journal of Applied Crystallography**, v. 38, p. 768–771, out. 2005.

BILAL, Muhammad *et al.* Environmental occurrence, toxicity concerns, and remediation of recalcitrant nitroaromatic compounds. **Journal of Environmental Management**, v. 291, n. January, p. 112685, 2021.

BOKOV, Dmitry *et al.* Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. **Advances in Materials Science and Engineering** Hindawi Limited, , 2021.

BOUDRAA, Reguia *et al.* Optical and photocatalytic properties of TiO₂–Bi₂O₃–CuO supported on natural zeolite for removing Safranin-O dye from water and wastewater.

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 443, p. 114845, 1 set. 2023.

BOUKHTOUTA, M. *et al.* Predictions on structural, electronic, optical and thermal properties of lithium niobate via first-principle computations. **Philosophical Magazine**, v. 100, n. 9, p. 1150–1171, 2 maio 2020.

BOWEN, C. R. *et al.* Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. **Energy and Environmental Science**, v. 7, p. 25–44, 2014.

BRASIL. Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/decreto/d5472.htm>. Acesso em: 02 jan. 2024.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos, lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Estabelece princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes para a gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acessado em: 02 jan. 2024.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõem das condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/CONAMA/RE0430-130511.PDF>>. Acesso em: 02 jan. 2024.

CAI, Yuan *et al.* Hydrothermal-ultrasonic synthesis of CuO nanorods and CuWO₄ nanoparticles for catalytic reduction, photocatalysis activity, and antibacterial properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, n. March 2020, p. 123919, 2021.

CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. Chemical synthesis of lithium niobate powders (LiNbO₃) prepared from water-soluble DL-malic acid complexes. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 1905–1909, 2001.

CARDOSO, Juliano Carvalho; BESSEGATO, Guilherme Garcia; BOLDRIN ZANONI, Maria Valnice. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, v. 98, p. 39–46, 1 jul. 2016.

CARVALHO, Talles André Feitosa de *et al.* Investigation of optical, structural, and antifungal properties of lindgrenite obtained by conventional coprecipitation and ultrasound-assisted coprecipitation methods. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 295, p. 121957, 1 mar. 2021.

CERETTA, María Belén *et al.* Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101230, 1 jun. 2020.

CHEN, Guanxu *et al.* Pseudo-hexagonal Nb₂O₅-Decorated Carbon Nanotubes as a High-Performance Composite Anode for Sodium Ion Batteries. **ChemElectroChem**, v. 9, p. e2022200800, 13 dez. 2022.

CHEN, Huihui *et al.* Oxygen vacancy enhanced catalytic activity of reduced Co_3O_4 towards p-nitrophenol reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 648–656, 2017.

CHEN, Kunfeng *et al.* State of the art in crystallization of LiNbO_3 and their applications. **Molecules**, v. 26, n. 22, p. 7044, 1 nov. 2021a.

CHEN, Xiaohui *et al.* Chlorophenols in textile dyeing sludge: Pollution characteristics and environmental risk control. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125721, 15 ago. 2021b.

CHENG, Chao *et al.* Insights into Formation and Li-Storage Mechanisms of Hierarchical Accordion-Shape Orthorhombic CuNb_2O_6 toward Lithium-Ion Capacitors as an Anode-Active Material. **Energy and Environmental Materials**, v. 7, p. e12583, 1 mar. 2024.

CHINNATHAMBI, Arunachalam *et al.* Performance analysis of novel $\text{La}_6\text{WO}_{12}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ nano-system for efficient visible-light photocatalysis and antimicrobial activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 879, p. 160075, 2021.

CONG, Wei *et al.* Polycentric approach of wastewater governance in textile industrial parks: Case study of local governance innovation in China. **Journal of Environmental Management**, v. 280, p. 111730, 15 fev. 2021.

COSTA, Ludyane *et al.* Photodegradation of ciprofloxacin using Z-scheme $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanostructures as photocatalyst. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 16, p. 100466, 1 dez. 2021.

DANIEL, Jacob E. *et al.* Investigating Cu-Site Doped Cu-Sb-S Nanoparticles Using Photoelectron and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 128, p. 13888–13899, 22 ago. 2024.

DAS, Krishna Ch; DHAR, Siddhartha S. Fast catalytic reduction of p-nitrophenol by $\text{Cu}/\text{HAP}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 263, n. April 2020, p. 114841, 2021a.

DAS, Krishna Ch; DHAR, Siddhartha S. Fast catalytic reduction of p-nitrophenol by $\text{Cu}/\text{HAP}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 263, n. April 2020, p. 114841, 2021b.

DEBNATH, C. *et al.* Synthesis of LiNbO_3 nanoparticles by citrate gel method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 5, p. 3757–3763, 1 maio 2015.

DEY, Ananya *et al.* Sonochemical synthesis of Ce- TiO_2 nanocatalyst and subsequent application for treatment of real textile industry effluent. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 96, p. 106426, 1 jun. 2023.

DIMESSO, Lucangelo. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol–Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. *In: Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2016. p. 1–22.

DIN, Muhammad Imran *et al.* Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, p. 126567, 2021.

DO, Ba Long *et al.* Highly effective nickel nanocatalyst synthesized from ceria nickelate for the ultrasonic-assisted reduction of p-nitrophenol. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 181, p. 115292, 1 nov. 2025.

DOAN, Van Dat *et al.* Construction of nickel foam-supported carbon spheres doped with copper nanoparticles for efficient nitrophenol reduction. **Materials Today Communications**, v. 41, p. 110678, 1 dez. 2024.

DOMÍNGUEZ-CRESPO, Miguel Antonio *et al.* Developing ABO₃ perovskites synthesized by the Pechini method for their potential application as cathode material in solid oxide fuel cells: Structural and electrical properties. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2023.

DREW, Michael G. B.; HOBSON, Richard J.; PADAYATCHY, Vivegananda T. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Monoclinic CuNb₂O₆ and the Electronic Spectra of both Polymorphs of CuNb₂O₆. **J. MATER. CHEM**, v. 5, p. 1779–1783, 1995.

ELHADI, Muawya *et al.* Enhanced physicochemical and visible-light photocatalytic properties of hydrothermally synthesized Co-doped nanostructured copper oxide. **Ceramics International**, v. 51, p. 47611–47622, 2025.

FATIMA, Rida *et al.* Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 231, p. 899–912, 2019.

FAZAL, Tahir *et al.* Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO₂ composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, n. November 2019, p. 121623, 2020.

FEI, Guiqiang *et al.* Development and Evaluation of Mesoporous SiO₂ Nanoparticle-Based Sustained-Release Gel Breaker for Clean Fracturing Fluids. **Polymers**, v. 17, p. 2078, 1 ago. 2025.

FENG, Jin *et al.* Nickel-based xerogel catalysts: Synthesis via fast sol-gel method and application in catalytic hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol. **Applied Surface Science**, v. 382, p. 135–143, 2016.

FERNANDES, Daiane *et al.* Fast synthesis of NaNbO₃ nanoparticles with high photocatalytic activity for degradation of organic dyes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 106, n. 1, p. 399–409, 1 jan. 2023.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 6, p. 892–900, 1 dez. 1994.

FOROUTAN, Farzad *et al.* Mesoporous Strontium-Doped Phosphate-Based Sol-Gel Glasses for Biomedical Applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. 249, p. 1–8, 23 abr. 2020.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 7, p. 37–38, 1972.

GHAFFAR, Imania *et al.* Microalgal-induced remediation of wastewaters loaded with organic and inorganic pollutants: An overview. **Chemosphere**, v. 320, p. 137921, 1 abr. 2023.

GHORAI, Tanmay K. Synthesis of spherical mesoporous titania modified iron-niobate nanoclusters for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 2, p. 133–143, 2015.

GILPAVAS, Edison; DOBROSZ-GÓMEZ, Izabela; GÓMEZ-GARCÍA, Miguel Ángel. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189–197, 15 abr. 2017.

GOKTAS, A. *et al.* Enhancing crystalline/optical quality, and photoluminescence properties of the Na and Sn substituted ZnS thin films for optoelectronic and solar cell applications; a comparative study. **Optical Materials**, v. 107, p. 110073, 1 set. 2020.

GONZÁLEZ, Neus *et al.* Evaluation of exposure to multiple organic pollutants in riparian communities of the Brazilian Amazon: Screening levels and potential health risks. **Science of the Total Environment**, v. 908, p. 168294, 15 jan. 2024.

GORELIK, V. S. *et al.* Optical Properties of Copper-Doped Lithium Niobate Crystals. **Inorganic Materials**, v. 54, n. 10, p. 1013–1020, 2018.

GOUD, Shyamsunder *et al.* Impact of Sm doping on structural, optical, photocatalytic, anti-microbial and electromagnetic properties of Cu-Zn nanoferrites by citrate-gel auto combustion method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1310, p. 138241, 15 ago. 2024.

GU, Li *et al.* Enhanced degradation of nitrophenol in ozonation integrated plasma modified activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1–3, p. 237–244, 2009.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUITHI, K. *et al.* Synthesis, structural and optical characterization of LiNbO₃ material for optical applications. **Journal of Optics**, v. 52, n. 3, p. 1494–1506, 1 set. 2023.

GUO, Pucan *et al.* Catalytic reduction-adsorption for removal of p-nitrophenol and its conversion p-aminophenol from water by gold nanoparticles supported on oxidized mesoporous carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 469, p. 78–85, 2016.

HAO, Rui *et al.* Optimization of persistent luminescence via dopant concentration in LiNbO₃. **Journal of Luminescence**, v. 244, p. 118753, 1 abr. 2022.

HASHEMZADEH, Fatemeh; GAFFARINEJAD, Ali; RAHIMI, Rahmatollah. Porous p - NiO / n -Nb₂O₅ nanocomposites prepared by an EISA route with enhanced photocatalytic activity in simultaneous Cr (VI) reduction and methyl orange decolorization under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 64–74, 2015.

HE, Chengli *et al.* Nonlinear optical polarization and heterostructure synergistically boosted the built-in electric field of CeF₃/LiNbO₃ for a higher photocatalytic nitrogen reduction activity. **Applied Surface Science**, v. 556, p. 149753, 1 ago. 2021b.

HE, Juhua *et al.* Review of Piezocatalysis and Piezo-Assisted Photocatalysis in Environmental Engineering. **Crystals**, v. 13, p. 1382, 1 set. 2023.

HERNÁNDEZ-GORDILLO, Agileo *et al.* New nanostructured CdS fibers for the photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. **Powder Technology**, v. 250, p. 97–102, 2013.

HIRANO, Shin-Ichi *et al.* Preparation of Stoichiometric Crystalline lithium Niobate Fibers by Sol-Gel Processing with Metal Alkoxides. **Journal of American Ceramic Society**, v. 12, p. 707–709, 1989.

HOLKAR, Chandrakant R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 1 nov. 2016.

HOSSAIN, Md Moazzem. First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO₃. **Heliyon**, v. 5, n. 4, p. e01436, 2019.

HOU, Tangrui *et al.* Removal of p-Nitrophenol in high-salinity wastewater by chlorine-mediated electrochemical advanced oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 378, p. 134532, 22 dez. 2025.

IBHADON, Alex Omo; FITZPATRICK, Paul. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

IBRAHIM, Islam *et al.* Photocatalysis as an advanced reduction process (ARP): The reduction of 4-nitrophenol using titania nanotubes-ferrite nanocomposites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 37–44, 15 jun. 2019.

IRZHAK, A. *et al.* Changing of LiNbO₃ Raman spectra under external electric field applying. **Optical Materials**, v. 133, p. 112988, 1 nov. 2022.

ITO, Yuta; TSUYUMOTO, Isao. Preparation of nanocrystalline LiNbO₃ through aqueous solution process using peroxo - Polyniobic acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 272, p. 125035, 1 nov. 2021.

JACOB, Bibin *et al.* Electron transfer enhanced catalytic activity of nitrogen doped reduced graphene oxide supported CuCo₂O₄ towards the fast reduction of 4-nitrophenol in water. **Environmental Research**, v. 251, p. 118567, 15 jun. 2024.

JIANG, Dongyang *et al.* A novel synthesis for the preparation of LiNbO_3 powder with high piezoelectric catalytic performance. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 184, p. 111692, 1 jan. 2024.

JIN, Kaili *et al.* Composite membranes with multifunctionalities for processing textile wastewater: Simultaneous oil/water separation and dye adsorption/degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 320, p. 124176, 1 set. 2023.

KADETOVA, A. V. *et al.* Effect of magnesium and zinc doping of lithium niobate crystals on nonlinear optical characteristics. **Optical Materials**, v. 144, p. 114296, 1 out. 2023.

KAKIHANA, Masato. Invited Review “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7–55, 1996.

KAMIMURA, Sunao *et al.* Solar-driven H_2 evolution over CuNb_2O_6 : Effect of two polymorphs (monoclinic and orthorhombic) on optical property and photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 263–271, 1 abr. 2018.

KAUSAR, Abida *et al.* Experimental and theoretical studies of Rhodamine B direct dye sorption onto clay-cellulose composite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 328, p. 115165, 15 abr. 2021.

KHAN, Abdul Ahad *et al.* Recent progress in microalgae-derived biochar for the treatment of textile industry wastewater. **Chemosphere**, v. 306, p. 135565, 1 nov. 2022.

KHAN, Azam *et al.* Solar-light driven photocatalytic conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol on CdS nanosheets and nanorods. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 79, p. 99–103, 2017.

KHAN, Shamshad *et al.* Advanced biotechnology strategies for detoxification of persistent organic pollutants and toxic elements in soil. **Chemosphere**, v. 345, p. 140519, 1 dez. 2023a.

KHAN, Waseem Ullah *et al.* A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, p. 100829, 1 jan. 2023b.

KHATAMIAN, Masumeh; DIVBAND, Baharak; JODAEI, Azadeh. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using ZnO nanoparticles supported on zeolites and modeling of experimental results by artificial neural networks. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, n. 1, p. 31–37, 2012.

KIM, Hong Jae *et al.* The self-activated radical doping effects on the catalyzed surface of amorphous metal oxide films. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 12469, 1 dez. 2017.

KORMÁNYOS, A. *et al.* Solution Combustion Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry of CuNb_2O_6 and ZnNb_2O_6 Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 16024–16034, 28 jul. 2016.

KRÝSA, Josef *et al.* The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 2–3, p. 333–339, ago. 2004.

KUANG, Min Quan; WU, Shao Yi; ZHANG, Hua Ming. Theoretical studies on the local structure and spin Hamiltonian parameters for the orthorhombic Cu²⁺ center in LiNbO₃. **Optik**, v. 123, n. 18, p. 1601–1604, set. 2012.

KUMAR, Pawan *et al.* Metal-organic framework for sorptive/catalytic removal and sensing applications against nitroaromatic compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 84, p. 87–95, 2020.

KUMARI, Harita *et al.* A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 234, n. 349, p. 1–46, 1 jun. 2023.

KUO, Chia Liang *et al.* Thermal behavior of the nonstoichiometric lithium niobate powders synthesized via a combustion method. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 3729–3733, jul. 2012.

KUPETA, A. J. K.; NAIDOO, E. B.; OFOMAJA, A. E. Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, p. 191–209, 2018.

KUSUMA, Heri Septya *et al.* Utilization of the microalga *Chlorella vulgaris* for mercury bioremediation from wastewater and biomass production. **Sustainable Chemistry and Pharmacy** Elsevier B.V., , 1 fev. 2024.

LACERDA, Viviane *et al.* Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. **Journal of Environmental Management**, v. 155, p. 67–76, 5 maio 2015.

LAKEMAN, Charles D. E.; PAYNE, David A. Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 38, n. 4, p. 305–324, 1994.

LAL, Manmohan *et al.* Photocatalytic degradation of hazardous Rhodamine B dye using sol-gel mediated ultrasonic hydrothermal synthesized of ZnO nanoparticles. **Results in Engineering**, v. 17, p. 100890, 1 mar. 2023.

LANDI JR, Salmon *et al.* Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid State Communications**, v. 341, p. 114573, 1 jan. 2022.

LEE, Hyeonkyeong *et al.* Cu-doped TiO₂ hollow nanostructures for the enhanced photocatalysis under visible light conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 99, p. 352–363, 25 jul. 2021.

LEE, Sang Hun *et al.* Toxicity of benzophenone-3 and its biodegradation in a freshwater microalga *Scenedesmus obliquus*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 389, p. 122149, 5 maio 2020.

LI, Xiangqing *et al.* Reduced graphene oxide/potassium niobate composite nanoscrolls with enhanced photocatalytic activity for dye degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 108, p. 139–142, 2013.

LI, Xiao *et al.* Enhanced photocatalytic reduction of nitrate enabled by Fe-doped LiNbO₃ materials in water: Performance and mechanism. **Applied Surface Science**, v. 539, n. July 2020, p. 148257, 2021.

LI, Xiao *et al.* Electrostatic self-assembly to form unique LiNbO₃/ZnS core-shell structure for photocatalytic nitrate reduction enhancement. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 607, p. 1323–1332, 2022.

LI, Xiazhang *et al.* Nano-mineral induced nonlinear optical LiNbO₃ with abundant oxygen vacancies for photocatalytic nitrogen fixation: boosting effect of polarization. **Applied Nanoscience**, v. 10, p. 3477–3490, 1 set. 2020.

LIMA, Claudinei S. *et al.* Photodecomposition and color removal of a real sample of textile wastewater using heterogeneous photocatalysis with polypyrrole. **Solar Energy**, v. 114, p. 105–113, 1 abr. 2015.

LIN, Yingzi *et al.* Catalytic reduction of p-nitrophenol by g-C₃N₄/CuFe₂O₄ magnetic nanocomposites. **Optical Materials**, v. 157, p. 116070, 1 nov. 2024.

LIU, Fu *et al.* Preparation of macroporous transition metal hydroxide monoliths via a sol-gel process accompanied by phase separation. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 4331, 1 dez. 2020.

LIU, Guoshuai *et al.* Removal of Nitrate by Photocatalytic Denitri fi cation Using Nonlinear Optical Material. 2016.

LIU, Meinan; XUE, Dongfeng. An efficient approach for the direct synthesis of lithium niobate powders. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 275–280, 31 jan. 2006.

LIU, Meinan; XUE, Dongfeng; LUO, Chao. Wet chemical synthesis of pure LiNbO₃ powders from simple niobium oxide Nb₂O₅. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 426, p. 118–122, 21 dez. 2006.

LIU, Shili *et al.* Polydopamine as a bridge to decorate monodisperse gold nanoparticles on Fe₃O₄ nanoclusters for the catalytic reduction of 4-nitrophenol. **RSC Advances**, v. 7, n. 72, p. 45545–45551, 2017.

LIU, Xiaobin *et al.* Facile method to prepare copper-doped LiNbO₃ nanocrystals. **Micro and Nano Letters**, v. 10, n. 6, p. 307–309, 1 jun. 2015.

MA, Juanjuan *et al.* Immobilization of well-dispersed Ag nanoparticles on calcium niobate nanosheets as highly active catalyst towards reduction of 4-nitrophenol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 110, p. 92–99, 1 maio 2020.

MA, Wenfeng *et al.* Kaolinite based catalysts for efficient ozonation of recalcitrant organic chemicals in water. **Applied Clay Science**, v. 175, n. December 2018, p. 159–168, 2019.

MA, Zichuan *et al.* Catalytic ozonation of p-nitrophenol over mesoporous Mn-Co-Fe oxide. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 357–364, 2014.

MAGGU, Charu; SINGLA, Shelly; BASU, Soumen. Unleashing the power of sunlight: Bi₂O₃/Sb₂S₃ photocatalysis for sustainable wastewater remediation of Tetracycline and Rhodamine-B. **Journal of Environmental Management**, v. 349, p. 119424, 1 jan. 2024.

MALAYERI, Mojtaba; HAGHIGHAT, Fariborz; LEE, Chang Seo. Modeling of volatile organic compounds degradation by photocatalytic oxidation reactor in indoor air: A review. **Building and Environment**, v. 154, p. 309–323, 1 maio 2019.

MANDLIMATH, Triveni Rajashekhar; GOPAL, Buvaneswari. Catalytic activity of first row transition metal oxides in the conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 350, n. 1–2, p. 9–15, 2011.

MANSOUR, Mahdi; BEDJAOUI, Walid; TRARI, Mohamed. Effect of γ -rays irradiation on optical and structural properties of the perovskite 128° Y-cut LiNbO₃ single crystal. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B**, v. 547, p. 165206, 1 fev. 2024.

MATAMOROS, Víctor *et al.* Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: A laboratory scale study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 197–205, 15 jan. 2016.

MAZKAD, D. *et al.* Silver Nps assembled lithium niobate Ag@LiNbO₃ photocatalysts for visible light-assisted pharmaceutical degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 453, p. 115662, 1 ago. 2024.

MAZKAD, Driss *et al.* Photocatalytic properties insight of Sm-doped LiNbO₃ in ferroelectric Li_{1-x}NbSm_{1/3x}O₃ system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109732, 1 jun. 2023.

MEGHARAJ, M.; PEARSON, H. W.; VENKATESWARLU, K. Toxicity of p-aminophenol and p-nitrophenol to *Chlorella vulgaris* and two species of *Nostoc* isolated from soil. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 40, n. 3, p. 266–273, 1991.

MIN, Zeyin *et al.* Tunable photoluminescence of LiNbO₃: RE³⁺ (RE³⁺ = Dy³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺/Sm³⁺) single-phase phosphors for warm white LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 924, p. 166497, 30 nov. 2022.

MONTEIRO, Francielli Casanova *et al.* Photocatalytic activity of BiFeO₃ in pellet form synthesized using solid state reaction and modified Pechini method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 390–396, 1 dez. 2018.

MORALES-SAAVEDRA, Omar G.; CHAVIRA, Elizabeth. Synthesis-dependent structural and optoelectronic properties of semicrystalline LiNbO₃:SiO₂ hybrid silicates. **Optical Materials**, v. 142, p. 113930, 1 ago. 2023.

MOURAS, R. *et al.* Raman spectroscopy as a probe of the rare-earth ions location in LiNbO₃ crystals. **Optics Communications**, v. 197, p. 439–444, 2001.

MURILLO, J. G. *et al.* Effect of Zn doping on the photoluminescence properties of LiNbO₃ single crystals. **Optical Materials**, v. 62, p. 639–645, 1 dez. 2016.

NAAZ, Farha *et al.* Tin oxide nanocatalyst assisted transformation of p-Nitrophenol to p-Aminophenol. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 708–716, 2021.

NABOULSI, Aicha *et al.* The valorization of rosemary waste as a new biosorbent to eliminate the rhodamine B dye. **Microchemical Journal**, v. 191, p. 108790, 1 ago. 2023.

NASSAU, K.; LEVINSTEIN, H. J.; LOIACONO, G. M. Ferroelectric lithium niobate. 1. growth, domain structure, dislocations and etching. **J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press**, v. 27, p. 983–988, 1966.

NAVALE, S. C.; SAMUEL, V.; RAVI, V. A coprecipitation technique to prepare LiNbO₃ powders. **Ceramics International**, v. 32, n. 7, p. 847–848, 2006.

NGUYEN, Tu N.; EBRAHIM, Fatmah Mish; STYLIANOU, Kyriakos C. Photoluminescent, upconversion luminescent and nonlinear optical metal-organic frameworks: From fundamental photophysics to potential applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 377, p. 259–306, 15 dez. 2018.

NOBRE, Francisco Xavier *et al.* Facile synthesis of nTiO₂ phase mixture: Characterization and catalytic performance. **Materials Research Bulletin**, v. 109, p. 60–71, 1 jan. 2019.

NOBRE, Francisco Xavier *et al.* Structural and Optical Properties of Ca_{0.9}Cu_{0.01}WO₄ Solid Solution Synthesized by Sonochemistry Method at Room Temperature. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 9, p. 6039–6046, 4 maio 2020.

NOOR, Rabeea *et al.* A comprehensive review on water pollution, South Asia Region: Pakistan. **Urban Climate**, v. 48, p. 101413, 1 mar. 2023.

OCÓN, J. A. *et al.* Synthesis and characterization of LiNbO₃ nanocrystals prepared by the aerosol assisted chemical vapor deposition method. **Journal of Crystal Growth**, v. 408, p. 64–70, 1 dez. 2014.

ONU, Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. Nações Unidas Brasil. 2025. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 01 out. 2025.

ONU, Relatório de Desenvolvimento Humano. Declaração Universal Dos Direitos Da Água, 1992.

PALATNIKOV, M. N. *et al.* Growth, microstructure and optical characteristics of doped LiNbO₃:Gd and LiNbO₃:Cu:Gd lithium niobate crystals. **Optical Materials**, v. 135, p. 113241, 1 jan. 2023.

PECHINI, Maggio. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. , 1967.

PHANG, Sue Jiun *et al.* Recent advances in homojunction-based photocatalysis for sustainable environmental remediation and clean energy generation. **Applied Materials Today**, v. 20, p. 100741, 2020.

PLAKSIN, O. A. *et al.* Surface and bulk properties of Cu nanocluster composites in LiNbO₃. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 120, n. 1–3, p. 84–87, 2005.

PRABHUDESAI, Vallabh S. *et al.* Superior photocatalytic removal of metamitron and its mixture with Rhodamine B dye using combustion synthesized TiO₂ nanomaterial. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 5, p. 100084, 15 mar. 2021.

PRADHAN, Narayan; PAL, Anjali; PAL, Tarasankar. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 196, n. 2–3, p. 247–257, 2002.

QI, Weiliang *et al.* Advancements and opportunities in piezo-(photo)catalytic synthesis of value-added chemicals. **EES Catalysis** Royal Society of Chemistry, , 28 fev. 2024.

QUARTARONE, Giuseppe *et al.* New insight on the mechanism of the catalytic hydrogenation of nitrobenzene to 4-aminophenol in CH₃CN-H₂O-CF₃COOH as a reusable solvent system. Hydrogenation of nitrobenzene catalyzed by precious metals supported on carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 169–178, 2014.

RAFAT, Ahmah; HASHEMIAN, Saeedeh; SHISHABOR, Masoud Reza. Preparation and characterization of nano composites from metal oxides and activated carbon from banana peel (MO@BPAC, MO=NiO, CuO and ZnO) for 2 nitrophenol removal from aqueous solutions. **Heliyon**, v. 11, p. e41245, 15 jan. 2025.

RAI, Prince Kumar *et al.* Process optimization for textile industry-based wastewater treatment via ultrasonic-assisted electrochemical processing. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 122, p. 106162, 1 jun. 2023.

RAJ, Sankalp; SINGH, Hemant; BHATTACHARYA, Jayanta. Treatment of textile industry wastewater based on coagulation-flocculation aided sedimentation followed by adsorption: Process studies in an industrial ecology concept. **Science of the Total Environment**, v. 857, p. 159464, 20 jan. 2023.

RAMOS, Márcio Daniel Nicodemos *et al.* A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102273, 1 out. 2021.

RENDÓN-CASTRILLÓN, Leidy *et al.* Treatment of water from the textile industry contaminated with indigo dye: A hybrid approach combining bioremediation and nanofiltration for sustainable reuse. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 8, p. 100498, 1 dez. 2023.

REPELIN, Y. *et al.* Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, p. 819–825, 1999.

RIBEIRO, P. C.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Nanosilica synthesized by the Pechini method for potential application as a catalytic support. **Ceramics International**, v. 40, p. 2035–2039, 2014.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, Juan. Recent advances in magnetic structure determination neutron powder diffraction. **Physica B**, v. 192, p. 55–69, 1993.

ROLEIRA, Fernanda M. F. *et al.* Plant derived and dietary phenolic antioxidants: Anticancer properties. **Food Chemistry**, v. 183, p. 235–258, 1 out. 2015.

SALIM, Evan T. *et al.* Silver decorated lithium niobat nanostructure by UV activation method for silver–lithium niobate/silicon heterojunction device. **Scientific Reports**, v. 13, p. 11514, 1 dez. 2023.

SAMADI, Morasae *et al.* Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2–19, 30 abr. 2016.

SANAD, Moustafa M. S.; TOGHAN, Arafat. Chemical activation of nanocrystalline LiNbO₃ anode for improved storage capacity in lithium-ion batteries. **Surfaces and Interfaces**, v. 27, p. 101550, 1 dez. 2021.

SARKAR, Priyanka; DEY, Apurba. 4-Nitrophenol biodegradation by an isolated and characterized microbial consortium and statistical optimization of physicochemical parameters by Taguchi Methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104347, 2020.

SAVOVA, I.; SAVATINOVA, I.; LIAROKAPIS, E. Phase composition of Z-cut protonated LiNbO₃:a Raman study. **Optical Materials**, v. 16, p. 353–360, 2001.

SHAH, Mudasir Akbar *et al.* **Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review.** **Journal of Advanced Research** Elsevier B.V., , 1 maio 2022.

SHAIKH, Julekha A. Reducing agent free synthesis of palladium nanoparticles using Schiff base complex and study of its catalytic activity towards reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 20, p. 100379, 2019.

SHANDILYA, Swati *et al.* Optical properties of the c-axis oriented LiNbO₃ thin film. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 6, p. 2142–2146, 1 jan. 2012.

SHARMA, Suman *et al.* Rare-earth doped Ni–Co ferrites synthesized by Pechini method: Cation distribution and high temperature magnetic studies. **Ceramics International**, v. 47, n. 12, p. 17510–17519, 15 jun. 2021.

SHEN, Yongkang *et al.* Highly efficient piezocatalytic degradation of organic dye over few-layer MoS₂/carbon sponge composite boosted by mild mechanical stimuli. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, p. 112616, 1 jun. 2024.

SHER, Farooq; MALIK, Atiq; LIU, Hao. Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 684–689, 2013.

SIDOROV, N. V. *et al.* Photorefractive properties of congruent lithium niobate crystals doped with cooper. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 80, n. 2, p. 226–231, 2013.

SIDOROV, N. V. *et al.* Comparison of optical properties and defective structure features of photorefractive nonlinear optical single crystals $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.015 \text{ wt}\%)$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Cu}(0.042 \text{ wt}\%)$, suitable as optical materials for laser radiation transformation in the terahertz spectral region. **Optics and Laser Technology**, v. 183, p. 112334, 1 maio 2025.

SINGH, Gurpreet *et al.* Surface plasmon resonance triggered promising visible light photocatalysis of LiNbO_3 ceramic supported Ag nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 3, p. 1237–1246, 1 mar. 2021.

SINGH, Gurpreet; SHARMA, Moolchand; VAISH, Rahul. Exploring the piezocatalytic dye degradation capability of lithium niobate. **Advanced Powder Technology**, v. 31, p. 1771–1775, 2020.

SINGH, Gurpreet; SHARMA, Moolchand; VAISH, Rahul. Flexible Ag @ LiNbO_3 / PVDF Composite Film for Piezocatalytic Dye / Pharmaceutical Degradation and Bacterial Disinfection. **Applied Materials & Interfaces**, v. 13, p. 22914–22925, 2021.

SINGH, Hemant; RAJ, Sankalp; BHATTACHARYA, Jayanta. Sustainable treatment of the dye wastewater generated from unorganized small-scale units using an economical ceramic clay-bimetallic MOF filter. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, 1 dez. 2023.

SINGH, N. B. *et al.* Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 187–240, 1 ago. 2018.

SIQUEIRA, Guilherme O. *et al.* Solid state NMR characterization of NaNbO_3 and LiNbO_3 nanoparticles obtained by microwave-assisted combustion. **Journal of Magnetic Resonance Open**, v. 14–15, p. 100088, 1 jun. 2023.

SIQUEIRA-GAY, Juliana; SÁNCHEZ, Luis E. Keep the Amazon niobium in the ground. **Environmental Science and Policy**, v. 111, n. May, p. 1–6, 2020.

SKRYLEVA, E. A. *et al.* Ar gas cluster ion beam assisted XPS study of LiNbO_3 Z cut surface. **Surfaces and Interfaces**, v. 26, p. 101428, 1 out. 2021.

SOLAYMAN, H. M. *et al.* Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109610, 1 jun. 2023.

SOUSA, Giancarlo da Silva *et al.* Hydrothermal synthesis, structural characterization and photocatalytic properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals: Correlation between experimental and theoretical data. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2806–2825, 1 jan. 2020.

SOUTO, Maria Veronilda Macedo *et al.* Synthesis and characterization of CuNb_2O_6 from an oxalic precursor via solid state reaction. **Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 865–869, 1 jul. 2016.

SRIVASTAV, Arun Lal *et al.* Sustainable biochar adsorbents for dye removal from water: present state of art and future directions. **Adsorption**, v. 30, p. 1791–1804, 1 out. 2024.

STOCK, Matt; DUNN, Steve. Influence of the Ferroelectric Nature of Lithium Niobate to Drive Photocatalytic Dye Decolorization under Artificial Solar Light. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 20854–20859, 2012.

SU, Kun Ren *et al.* First-principles investigation of the elastic, photocatalytic and ferroelectric properties of LiNbO₃-type LiSbO₃ under high pressure. **Materials Today Communications**, v. 27, n. January, p. 102406, 2021.

SUMETS, M. *et al.* Pulsed photon treatment effect on the optical bandgap of LiNbO₃ films grown by radio-frequency magnetron sputtering method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 4, p. 4290–4299, 1 fev. 2021.

SUN, Lijie *et al.* Bi-metal phosphide NiCoP: An enhanced catalyst for the reduction of 4-nitrophenol. **Nanomaterials**, v. 9, n. 1, p. 112, 2019.

SWATHI, T.; BUVANESWARI, G. Application of NiCo₂O₄ as a catalyst in the conversion of p -nitrophenol to p -aminophenol. v. 62, n. 3, p. 3900–3902, 2008.

TAGHAVI, Firoozeh *et al.* Kinetic study of the hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol over micro-aggregates of nano-Ni₂B catalyst particles. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1–2, p. 173–180, 2011.

TAI, Shan *et al.* Self-assembly synthesis of Cu-modified urchin flower-like graphitic carbon nitride for efficient nitrophenol reduction. **Materials Today Chemistry**, v. 45, p. 102692, 1 abr. 2025.

TAKENO, Mitsuo Lopes *et al.* Solvent Effect on the Structural, Optical, Morphology, and Antimicrobial Activity of Silver Phosphate Microcrystals by Conventional Hydrothermal Method. **ACS Omega**, v. 9, p. 23069–23085, 28 maio 2024.

THIERFELDER, C. *et al.* Do we know the band gap of lithium niobate? **Physica Status Solidi C**, v. 7, n. 2, p. 362–365, 2010.

TIAN, Shaopeng *et al.* Mechano-catalysis behavior of lithium niobate ceramic. **Ceramics International**, v. 50, p. 14209–14215, 1 maio 2024.

TOMAR, Tanu *et al.* Bioremediation of synthetic dyes from wastewater by using microbial nanocomposites: An emerging field for water pollution management. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology** Elsevier Ltd, , 1 ago. 2023.

TORRES-OCHOA, Jorge Alejandro *et al.* Peak-fitting of Cu 2p photoemission spectra in Cu⁰, Cu¹⁺, and Cu²⁺ oxides: A method for discriminating Cu⁰ from Cu¹⁺. **Applied Surface Science**, v. 622, p. 156960, 15 jun. 2023.

TOUACH, N. *et al.* On the use of ferroelectric material LiNbO₃ as novel photocatalyst in wastewater-fed microbial fuel cells. **Particuology**, v. 34, p. 147–155, 2017.

ÜCKER, Cátia L. *et al.* Multi-Photonic behavior of Nb₂O₅ and its correlation with synthetic methods. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 13, p. 7889–7905, 1 maio 2021.

ÜCKER, Cátia Liane *et al.* Surface modification of T-Nb₂O₅ with low-crystallinity Nb₂O₅ to enhance photocatalytic degradation of rhodamine B. **Ceramics International**, v. 49, n. 21, p. 34333–34338, 1 nov. 2023.

VAIDYA, Manisha J.; KULKARNI, Shrikant M.; CHAUDHARI, Raghunath V. Synthesis of p-aminophenol by catalytic hydrogenation of p-nitrophenol. **Organic Process Research and Development**, v. 7, n. 2, p. 202–208, 2003.

VAN, Nguyen Thi Thuy *et al.* Enhanced heterogeneous Fenton degradation of p-nitrophenol by Fe₃O₄ nanoparticles decorated cellulose aerogel from banana stem. **Environmental Technology and Innovation**, v. 30, p. 103041, 1 maio 2023.

VELUSAMY, Sasireka *et al.* A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. **Chemical Record** John Wiley and Sons Inc, , 1 jul. 2021.

VELUSAMY, Sasireka *et al.* Effectual visible light photocatalytic reduction of para-nitrophenol using reduced graphene oxide and ZnO composite. **Scientific Reports**, v. 13, p. 9521, 1 dez. 2023.

VIDHYA, S. *et al.* Methylene blue dye degradation characteristics of BiFeO₃-graphene-LiNbO₃ ternary nanocomposites. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 44, p. e01331, 1 jul. 2025.

VIEZBICKE, Brian D. *et al.* Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. **Physica Status Solidi (B)**, v. 252, n. 8, p. 1700–1710, 1 ago. 2015.

WANG, Huijie *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178–214, 1 fev. 2022a.

WANG, Jie *et al.* LiNbO₃-coated Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ as a cathode material with enhanced electrochemical performances for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, p. 28223–28233, 1 dez. 2021.

WANG, Pei *et al.* Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II). **Applied Surface Science**, v. 392, p. 391–401, 2017a.

WANG, Rui *et al.* Synthesis of CuO@TiO₂ nanocomposite and its photocatalytic and electrochemical properties. Application for treatment of azo dyes in industrial wastewater. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 12, p. 100316, 2023.

WANG, Xun *et al.* Threshold effect in the Mg-doping dependence of the photocatalytic ability of LiNbO₃ nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 2, p. 739–745, 1 fev. 2017b.

WANG, Yongchang *et al.* A high-performance ethanol gas sensor based on Ce-doped SnO₂ nanomaterials prepared by the Pechini method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 137, p. 106188, 1 jan. 2022b.

WANG, Zheng; LI, Can; DOMEN, Kazunari. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 7, p. 2109–2125, 2019.

WEIS, R. S.; GAYLORD, T. K. Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure. **Applied Physics A**, v. 37, p. 191–203, 1985.

XIE, Lilia S.; SKORUPSKII, Grigorii; DINCĂ, Mircea. Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks. **Chemical Reviews**, v. 120, p. 8536–8580, 26 ago. 2020.

XU, Dong; MA, Hailing. Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO₂ photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 313, p. 127758, 1 set. 2021.

YAHYA, Ali Amer *et al.* Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by using polyphenylsulfone-based blend membranes: Characterization and performance. **Membranes**, v. 11, n. 3, p. 1–20, 2021a.

YAN, Shen *et al.* Theoretical studies on non-volatile holographic recording for LiNbO₃:Cu:Ce crystal. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 54, p. 73–78, 2014.

YANG, Xiu *et al.* Synergistic enhancement of hydrogen storage properties in MgH₂ using LiNbO₃ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, p. 27726–27736, 19 ago. 2023.

YERLIKAYA, Cemile *et al.* Size-controllable synthesis of lithium niobate nanocrystals using modified Pechini polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, p. 17–22, 1 jul. 2016.

YU, Le *et al.* Influence of Doping of Niobium Oxide on the Catalytic Activity of Pt/Al₂O₃ for CO Oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 67, p. 934–943, 1 jun. 2024.

YU, Qianwen *et al.* The nonlinear effect of new urbanization on water pollutant emissions: Empirical analysis based on the panel threshold model. **Journal of Environmental Management**, v. 345, p. 118564, 1 nov. 2023.

ZAFAR, Abdul Mannan *et al.* Removal of reactive dyes from textile industrial effluent using electrocoagulation in different parametric conditions of aluminum electrodes. **Total Environment Advances**, p. 1, dez. 2023.

ZANATTA, A. R. The optical bandgap of lithium niobate (LiNbO₃) and its dependence with temperature. **Results in Physics**, v. 39, p. 105736, 1 ago. 2022.

ZANATTA, A. R. Raman spectroscopy of lithium niobate (LiNbO₃) – Sample temperature and laser spot size effects. **Results in Physics**, v. 47, p. 106380, 1 abr. 2023.

ZAREI, Alireza; HEDAYATINASAB, Fatemeh; REZAEI-VAHIDIAN, Hadi. Photocatalytic degradation of nitro-aromatic explosives using visible-light-activated WO₃: Optimization and catalyst modification. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 39, n. 4, 2020.

ZHANG, Xin; LIANG, Guijie; XU, Zhaopeng. Defect structure and holographic storage properties of LiNbO₃:Zr:Fe:Cu crystals with various Li/Nb ratios. **Optical Materials**, v. 96, p. 109318, 1 out. 2019.

ZHANG, Ying Chun; FU, Bao Jian; LIU, Qiang. Preparation of CuNb₂O₆ nanocrystalline powders by sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 477, p. 716–719, 27 maio 2009.

ZHANG, Zhengwei *et al.* A novel cadmium-containing wastewater treatment method: Bio-immobilization by microalgae cell and their mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 374, p. 420–427, 15 jul. 2019.

ZHAO, Hui *et al.* A high-surface-area mesoporous sulfated nano-titania solid superacid catalyst with exposed (101) facets for esterification: Facile preparation and catalytic performance. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 9, p. 4541–4548, 2014.

ZHAO, Pengxiang *et al.* Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 287, p. 114–136, 5 mar. 2015.

ZHENG, Chengyu; TAO, Songyuan; YANG, Bai. The Current Progress and Challenges of Carbonized Polymer Dot-Based Room-Temperature Phosphorescent Materials. **CCS Chemistry Chinese Chemical Society**, v. 6, p. 604-622, 1 mar. 2024.

ZHOU, Xiaodong *et al.* Oxygen vacancy mediated room temperature ferromagnetism in Cu-doped LiNbO₃ thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 527, p. 167775, 1 jun. 2021.

ZHU, Deqiong; ODA, Takuji; TANAKA, Satoru. Influence of surface morphology and surface area on release behavior of hydrogen isotopes in LiNbO₃. **Fusion Engineering and Design**, v. 89, n. 11, p. 2797–2805, 1 nov. 2014.

ZHU, Lisha *et al.* Assessing baseline water footprints of natural fiber textile products in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 379, p. 134747, 15 dez. 2022.

ZULMAJDI, Siti Lailatul N. *et al.* Comparative study on the adsorption, kinetics, and thermodynamics of the photocatalytic degradation of six different synthetic dyes on TiO₂ nanoparticles. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 129, n. 1, p. 519–534, 1 fev. 2020.