

UFRRJ
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Degradação fotocatalítica da Rodamina 6G utilizando a
perovskita niobato de lítio modificada com prata**

Adriele de Oliveira Batista Nogueira



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA 6G
UTILIZANDO A PEROVSKITA NIOBATO DE LÍTIO
MODIFICADA COM PRATA**

Adriele de Oliveira Batista Nogueira

Sob a Orientação do(a) Professor(a)

Dr. José Carlos Netto Ferreira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química.

Seropédica, RJ
Dezembro de 2025

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N778d

NOGUEIRA, ADRIELE DE OLIVEIRA BATISTA, 1990-
Degradação fotocatalítica da Rodamina 6G utilizando
a perovskita niobato de lítio modificada com prata /
ADRIELE DE OLIVEIRA BATISTA NOGUEIRA. - NOVA IGUAÇU,
2025.
83 f.: il.

Orientador: José Carlos Netto Ferreira.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA, 2025.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Perovskitas de
nióbio. 3. Rodamina 6G. 4. Síntese de materiais de
nióbio. I. Ferreira, José Carlos Netto , 1947-,
orient. II Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA III.
Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ADRIELE DE OLIVEIRA BATISTA

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 16/12/2025

José Carlos Netto Ferreira Dr. UFRRJ (Orientador)

Evelyn Christyan da Silva Santos – Dra. CBPF

Idio Alves de Souza Filho Dr. UFRRJ



TERMO Nº 1221/2025 - PPGQ (12.28.01.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 12/01/2026 13:50)

IDIO ALVES DE SOUSA FILHO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQA (11.39.00.22)
Matrícula: ###444#1

(Assinado digitalmente em 06/01/2026 12:05)

JOSE CARLOS NETTO FERREIRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DAGP (12.28.01.00.12)
Matrícula: ###55#1

(Assinado digitalmente em 05/01/2026 10:43)

EVELYN CHRISTYAN DA SILVA SANTOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.127-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **1221**, ano: **2025**,
tipo: **TERMO**, data de emissão: **22/12/2025** e o código de verificação: **c8f021b270**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida, pela saúde, pelas oportunidades concedidas e por guiar meus passos em todos os momentos.

À minha família, base essencial de toda a minha trajetória. Aos meus pais, pelo amor incondicional, pela educação transmitida e pelo incentivo constante para que eu acreditasse em meus sonhos e jamais desistisse diante das dificuldades. À minha filha, razão maior de minha dedicação e perseverança, por iluminar meus dias e ser fonte inesgotável de inspiração. Ao meu companheiro, pelo carinho, pela paciência, pela compreensão e pelo apoio nos momentos de maior cansaço.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira, pela orientação firme e paciente, pela confiança depositada, pelas valiosas contribuições científicas e pelo incentivo constante ao meu aprimoramento acadêmico e profissional. Sua dedicação ao ensino e à pesquisa foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento como pesquisadora.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelas contribuições que, direta ou indiretamente, enriqueceram minha formação.

Aos colegas e amigos do laboratório, pelo apoio nos experimentos, pela troca de conhecimentos e, sobretudo, pela amizade construída ao longo deste período. As horas de trabalho se tornaram mais leves graças à colaboração e ao espírito de equipe de cada um.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Instituto de Química, por fornecerem a infraestrutura necessária à realização desta pesquisa. À Central Analítica Multiusuários da UFRRJ, pela disponibilização de análises importantes para este trabalho, como FTIR, UV de sólidos e UV-vis; ao LABCAT/UFRRJ, por abrir espaço para as análises de DRX; ao LARHCO, no polo de Xistoquímica da UFRJ, por prontamente receber as amostras para análise de BET; e, por fim, à Dra. Evelyn Christyan e ao CBPF, pelas análises de MEV-EDS.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro concedido, sem o qual este trabalho não teria sido possível. À CBMM, pela disponibilização dos óxidos e do oxalato de nióbio para o desenvolvimento desta pesquisa.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a concretização desta dissertação, seja por meio de um gesto, de uma palavra de incentivo ou de um apoio silencioso, mas essencial. A cada um de vocês, registro minha sincera gratidão.

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

RESUMO

NOGUEIRA, Adrielle de Oliveira Batista. **Degradação fotocatalítica da Rodamina 6G utilizando a perovskita niobato de lítio modificada com prata.** 2025. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2025.

Neste trabalho, avaliou-se a modificação da perovskita LiNbO_3 com prata na eficiência fotocatalítica para degradar a Rodamina 6G sob luz visível. Foi analisada a capacidade fotocatalítica das perovskitas LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$, com concentrações de prata de 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol. As caracterizações do material foram realizadas por métodos de Reflectância difusa fornecendo informações sobre o *band gap* dos materiais, FTIR, DRX inferindo sobre a formação dos materiais desejados, BET-ASAP e MEV-EDS, fornecendo informações sobre as características superficiais dos materiais. A fotodegradação da Rh-6G foi realizada sob luz visível, usando lâmpada de xenônio (300 W, filtro 400 nm) ou LED azul (10 W, 440 nm). Foi construída a curva de calibração do corante para determinar o coeficiente de absortividade molar, com máximo de absorbância em 526 nm. Nos experimentos de fotodegradação foi utilizada uma concentração de 10 mg L^{-1} do corante, o qual foi inicialmente deixado em presença de 4 mg do fotocatalisador, sob agitação constante por 2 h no escuro, a fim de permitir o equilíbrio corante/fotocatalisador. A fotocatalise ocorreu por irradiação sob luz visível por 120 min, sendo a cada 15 min medida a absorbância da solução, após a remoção do fotocatalisador por centrifugação. A modificação do LiNbO_3 com prata aumentou a capacidade fotocatalítica, reduzindo o *band gap* de 4,10 eV para 2,65–2,82 eV, resultando, em todos os casos, na possibilidade da excitação do fotocatalisador na região do visível. A inserção da prata na estrutura do LiNbO_3 tornou o material mais reativo, alcançando cerca de 76% de degradação da Rh6G em 120 minutos sob irradiação com lâmpada de xenônio e aproximadamente 97% com LED azul, no mesmo intervalo de tempo. A cinética observada foi de pseudo-primeira ordem para todos os materiais analisados, sendo o Ag30% o mais reativo no período estabelecido, com valores de $k = 0,01093 \text{ min}^{-1}$ para irradiação com lâmpada de xenônio 300 W e $k = 0,03644 \text{ min}^{-1}$ para irradiação com LED azul 10 W. Ensaios com sequestrantes de espécies reativas evidenciaram que o radical superóxido exerce o maior efeito de impedimento da fotodegradação, tanto para o LiNbO_3 quanto para o Ag30%. Os elétrons da banda de condução reagem com o oxigênio dissolvido, formando radicais superóxido que oxidam o poluente ou geram espécies secundárias que promovem sua conversão em CO_2 e água. Assim, a modificação do LiNbO_3 com prata se mostra uma estratégia eficaz para desenvolver fotocatalisadores para a degradação de poluentes orgânicos em água.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea, perovskitas de nióbio, Rodamina 6G, luz visível.

ABSTRACT

NOGUEIRA, Adriele de Oliveira Batista. **Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G using silver-modified lithium niobate perovskite**. 2025. Dissertation (Master's degree). Institute of Chemistry, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2025.

In this work, the modification of the LiNbO_3 perovskite with silver was evaluated in terms of its photocatalytic efficiency for the degradation of Rhodamine 6G under visible light. The photocatalytic performance of LiNbO_3 and $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ perovskites with silver concentrations of 5, 10, 20, 30, and 40 mol% was investigated. The materials were characterized by diffuse reflectance spectroscopy to determine the *band gap*, FTIR, X-ray diffraction (XRD) to confirm the formation of the desired phases, and BET-ASAP and SEM-EDS analyses to evaluate surface properties. Photodegradation experiments were carried out under visible light using a xenon lamp (300 W, 400 nm cutoff filter) or a blue LED (10 W, 440 nm). A calibration curve for the dye was constructed to determine the molar absorptivity coefficient, with maximum absorbance at 526 nm. The experiments were performed using a Rh-6G concentration of 10 mg L^{-1} in the presence of 4 mg of photocatalyst, previously equilibrated under constant stirring for 2 h in the dark to allow dye–photocatalyst adsorption equilibrium, followed by visible light irradiation for 120 min, with absorbance measurements taken every 15 min after photocatalyst removal by centrifugation. Silver modification enhanced the photocatalytic activity by reducing the *band gap* from 4.10 eV to 2.65–2.82 eV, enabling visible-light excitation in all cases. The incorporation of silver into the LiNbO_3 structure significantly increased material reactivity, achieving approximately 76% Rh6G degradation after 120 min under xenon lamp irradiation and about 97% under blue LED irradiation. The degradation kinetics followed a pseudo-first-order model for all materials, with the Ag30% sample exhibiting the highest reactivity, with rate constants of $k = 0.01093 \text{ min}^{-1}$ under 300 W xenon lamp irradiation and $k = 0.03644 \text{ min}^{-1}$ under 10 W blue LED irradiation. Scavenger experiments demonstrated that superoxide radicals play the most significant inhibitory role in the photodegradation process for both LiNbO_3 and Ag30%, indicating that conduction band electrons react with dissolved oxygen to form superoxide radicals, which oxidize the pollutant or generate secondary species that promote its conversion into CO_2 and water. Overall, silver-modified LiNbO_3 is shown to be an effective photocatalyst for the degradation of organic pollutants in water.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, niobium perovskites, Rhodamine 6G, visible light.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral de alguns processos primários que ocorrem após a fotoativação de um semicondutor mostrando BC (banda de condução), BV (banda de valência), processos de Redução e Oxidação. (adaptado de MACHADO et al., 2012).	174
Figura 2. Estrutura química para o cloreto de Rh-6G.	17
Figura 3. Classificação de processos oxidativos avançados (POAs).	21
Figura 4. a) Reação fotocatalítica de um semicondutor e b) esquema ilustrativo de uma partícula semicondutora (BV: banda de valência; BC: banda de condução).	22
Figura 5. a) fotossíntese natural e b) fotossíntese artificial (<i>water splitting</i>).	24
Figura 6. a) estrutura cristalina ABO_3 e b) célula unitária da estrutura da perovskita ABO_3 (GAO et al., 2019).	26
Figura 7. Célula unitária do $LiNbO_3$ romboédrico (MAMOUN et al., 2013).	28
Figura 8. Síntese de $LiNbO_3$: a) dissolução dos reagentes e b) decomposição do oxalato com liberação de CO_2 .	32
Figura 9. Síntese de $LiNbO_3$: a) solução sem efervescência, b) solução neutralizada, c) solução em estufa e d) formação do gel.	33
Figura 10. Síntese de $Li_{(1-x)}Ag_{(x)}NbO_3$: a) dissolução dos reagentes e b) decomposição do oxalato com liberação de CO_2 .	35
Figura 11. Síntese de $Li_{(1-x)}Ag_{(x)}NbO_3$: a) solução sem efervescência, b) solução neutralizada, c) solução em estufa e d) formação do gel.	36
Figura 12. Esquema para a reação de fotodegradação empregando o Iluminador Xenon Luzchem LUZ-XE-PV, equipado com uma lâmpada de xenônio de 300W.	40
Figura 13. Espectro de emissão do LED azul 10W.	40
Figura 14. Espectros FTIR para $LiNbO_3$ e $Li_{(1-x)}Ag_{(x)}NbO_3$ modificados com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata preparados por método sol-gel.	44
Figura 15. Espectros de absorção para as amostras $LiNbO_3$ e $Li_{(1-x)}Ag_{(x)}NbO_3$ modificadas com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata.	46
Figura 16. Cálculo do <i>band gap</i> para os materiais $LiNbO_3$ e $Li_{(1-x)}Ag_{(x)}NbO_3$ modificados com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata.	48

Figura 17. Difratomogramas para as amostras de LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ modificadas com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata preparadas por método sol-gel. Os picos sinalizados com estrela são referentes a formação de AgNbO_3 ortorrômico. **49**

Figura 18. Ampliação do pico principal do LiNbO_3 , evidenciando o deslocamento para maiores ângulos de difração. **51**

Figura 19. a) Determinação de FWHM e b) Aplicação de funções Gaussiana, Lorentziana e pseudovoigt. Adaptado de HASSANZADEH-TABRIZI, 2023. **52**

Figura 20. a) Curva de adsorção/dessorção de N_2 do LiNbO_3 ; b) Curva de adsorção/dessorção de N_2 Ag5%; c) Curva de adsorção/dessorção de N_2 Ag10%; d) Curva de adsorção/dessorção de N_2 Ag20%; e) Curva de adsorção/dessorção de N_2 Ag30%; e f) Curva de adsorção/dessorção de N_2 Ag40%. **54**

Figura 21. Análise de MEV – EDS: a) LiNbO_3 puro, b) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ onde $x=5\%$ c) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ onde $x=10\%$, d) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ onde $x=20\%$, e) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ onde $x=30\%$, e f) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ onde $x=40\%$. **57**

Figura 22. a) Espectro de absorção para Rh-6G e b) Curva de calibração para Rh-6G. **58**

Figura 23. Espectro de absorção para Rh-6G por 2h30min de adsorção no escuro, utilizando o LiNbO_3 . **58**

Figura 24. Capacidade adsortiva dos fotocatalisadores após 2 horas de adsorção de Rh-6G no escuro. **59**

Figura 25. Espectros na região do UV de sólidos do LiNbO_3 antes e depois de 1h30 de adsorção com a Rh-6G. **60**

Figura 26. a) Curva cinética para a fotodegradação de Rh-6G (C/C_0) em função do tempo de irradiação utilizando lâmpada de xenônio 300W, b) Curva cinética para a fotodegradação de Rh-6G (C/C_0) em função do tempo de irradiação utilizando LED azul 10W. **62**

Figura 27. Cinéticas de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação da Rodamina 6G (Rh-6G) sob irradiação com lâmpada de xenônio (300 W): a) LiNbO_3 ; b) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ com 10 % Ag; c) 20 % Ag; d) 30 % Ag; e) 40 % Ag. **64**

Figura 28. Cinéticas de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação da Rodamina 6G (Rh-6G) sob irradiação com LED azul (10W): a) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ com Ag5%; b) Ag10%; c) Ag20%; d) Ag30%; e e) Ag40%. **66**

Figura 29. a) Esquema de mecanismo de fotodegradação direto, e b) Esquema de mecanismo de fotodegradação indireto. (adaptado de AJMAL et al., 2014). **67**

Figura 30. a) Testes com sequestrantes de EROS com o material LiNbO_3 , sob irradiação na lâmpada de xenônio; **b)** Testes com sequestrantes de EROS com o material Ag30%, sob irradiação na lâmpada de xenônio; e **c)** Testes com sequestrantes de EROS com o material Ag30%, sob irradiação no LED Azul.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Forma linearizada do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Langmuir–Hinshelwood simplificado).	39
Equação 2. Cálculo do <i>Band Gap</i>	47
Equação 3. Técnica de Scherrer	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. (1) Reações envolvidas no processo Fenton e (2) Reações envolvidas no processo foto-fenton.	20
Tabela 2. Proporções molares utilizadas para síntese das amostras $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ (mmol).	34
Tabela 3. Sequestrantes utilizados nos ensaios fotocatalíticos e suas respectivas funções	41
Tabela 4. Rendimento da síntese de LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$, sendo $x = 5\%$, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata	43
Tabela 5. Valores de <i>Band gap</i> indireto calculado para os materiais sintetizados.	48
Tabela 6. Cálculo do tamanho do cristalito utilizando a equação de Scherrer.	52
Tabela 7. Dados de área de superfície BET, volume e tamanho do poro do material LiNbO_3 e seus derivados modificados com prata (5-40% em mol).	56
Tabela 8. Percentuais de fotodegradação de Rh-6G após 120 min de irradiação, empregando os fotocatalisadores LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ modificados com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata.	60
Tabela 9. Fotólise da Rh-6G por 120 min utilizando lâmpada de xenônio 300W	61
Tabela 10. Fotólise da Rh-6G por 120 min utilizando LED azul 10W	61
Tabela 11. Dados de constante de velocidade (k) para a fotodegradação de poluentes orgânicos em LiNbO_3 puro e modificado com prata, sob irradiação com lâmpada de xenônio (300W).	63
Tabela 12. Dados de constante de velocidade (k) para a fotodegradação de poluentes orgânicos em LiNbO_3 modificado com prata, sob irradiação com LED azul (10W).	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASAP	Accelerated Surface Area and Porosimetry System
BET	Teoria de Brunauer, Emmett e Teller
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
EROS	Espécie reativas de oxigênio
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NOx	Óxidos de nitrogênio
pH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos oxidativos avançados
Rh-6G	Cloreto de Rodamina 6G
SWHM	Largura à meia altura
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1.	Contaminação por efluentes	16
2.1.1.	<i>A contaminação pelo corante cloreto de Rodamina 6G</i>	17
2.2.	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	18
2.2.1.	<i>Principais métodos de POAs</i>	19
2.2.1.1.	<i>Ozonização</i>	19
2.2.1.2.	<i>Processos Fenton e Foto-Fenton</i>	20
2.2.1.3.	Processos Eletroquímicos	20
2.3.	Fotocatálise heterogênea	21
2.3.1.	<i>Degradação de poluentes</i>	23
2.3.2.	<i>Produção de hidrogênio e energia limpa</i>	23
2.4.	Histórico do nióbio e aplicações em perovskitas	25
2.4.1.	<i>Niobato de lítio</i>	26
2.5.	Modificação com prata em materiais semicondutores	27
2.6	Metodologias de síntese	30
3.	OBJETIVOS	31
3.1.	Objetivo Geral	31
3.2.	Objetivos específicos	31
4.	METODOLOGIA	32
4.1.	Síntese de LiNbO_3	32
4.2.	Síntese de $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ (modificado com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata)	34
4.3.	Caracterizações	36

4.3.1. Difração de raios X (DRX)	36
4.3.2. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	37
4.3.3. Espectroscopia na região do UV-vis em modo de Reflectância Difusa	37
4.3.4. Área Superficial Específica (BET-ASAP)	37
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	38
4.4. Fotodegradação da Rodamina 6G	38
4.5. Sequestrantes de espécies reativas de oxigênio (EROs)	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Síntese e Caracterizações	42
5.1.1. Síntese do LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$, sendo $x= 5\%, 10\%, 20\%, 30\%$ e 40% em mol de prata	42
5.1.2. Espectroscopia no infravermelho	43
5.1.3. Espectroscopia na região do UV-vis	45
5.1.4. Análise por difração de raios X (DRX)	48
5.1.5. Análise de BET-ASAP	52
5.1.6. Análise por MEV-EDS	54
5.2. Fotodegradação da Rh-6G	57
5.2.1 Sequestrantes de espécies reativas de oxigênio (EROs)	67
6. CONCLUSÕES	71
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	72
8. REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental causada por compostos orgânicos sintéticos representa um dos maiores desafios atuais, tanto pela persistência no meio ambiente quanto pelos riscos associados à saúde humana e à biodiversidade aquática. Entre esses poluentes, os corantes industriais são de especial preocupação, devido à sua alta estabilidade química e baixa biodegradabilidade, o que dificulta a sua remoção por métodos convencionais de tratamento de efluentes (SINGH et al., 2023; TKACZYK et al., 2020).

A Rodamina 6G (Rh-6G), corante da classe dos xantênicos, é amplamente utilizada em processos industriais, incluindo coloração têxtil, produção de papéis e ensaios de fluorescência. Contudo, quando liberada em corpos d'água, pode causar sérios impactos ambientais, como toxicidade para organismos aquáticos e potenciais riscos carcinogênicos e mutagênicos (MOHOD et al., 2023; KUMAR et al., 2025). Essas características tornam a Rh-6G um poluente modelo amplamente utilizado em estudos de degradação fotocatalítica.

Entre as tecnologias emergentes, a fotocatalise heterogênea destaca-se como alternativa promissora para a degradação de poluentes orgânicos persistentes. Conforme ilustrado na figura 1, esse processo utiliza semicondutores que, quando excitados por radiação luminosa, geram pares elétron-buraco (e^-/h^+) capazes de iniciar reações redox e formar espécies reativas de oxigênio (EROS), como radicais hidroxila ($\bullet OH$) e ânion superóxido ($\bullet O_2^-$), responsáveis pela oxidação e mineralização dos poluentes (MUÑOZ-BATISTA; LUQUE, 2021; MARIDEVARU et al., 2022).

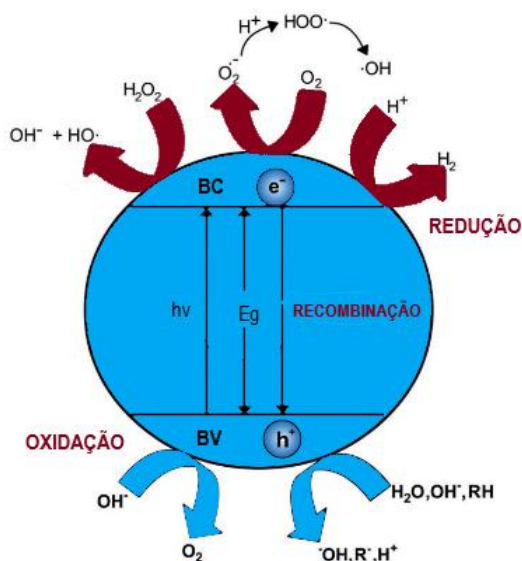


Figura 1. Esquema geral de alguns processos primários que ocorrem após a fotoativação de um semicondutor mostrando BC (banda de condução), BV (banda de valência), processos de Redução e Oxidação. (adaptado de MACHADO et al., 2012).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais estudado, porém a sua limitação principal é a absorção restrita à região do ultravioleta (*band gap* 3,0 eV), que corresponde a apenas 5% da radiação solar (FUJISHIMA & HONDA, 1972; SUHAIMI et al., 2025). Nesse contexto, materiais alternativos têm sido investigados, como as perovskitas de nióbio (NaNbO_3 , KNbO_3 e LiNbO_3), que além de apresentarem vantagens como elevada estabilidade química, boas propriedades ópticas e possibilidade de modificação estrutural visando ampliar a resposta na região do visível, sendo o ponto mais importante a abundância do nióbio no Brasil e sua importância para a comunidade científica no Brasil e fora dele. (NUNES et al., 2020; HUA et al., 2024).

O **niobato de lítio (LiNbO_3)** apresenta estrutura cristalina romboédrica e *band gap* entre 3,5–4,1 eV, sendo estável e versátil em aplicações ópticas e fotocatalíticas (SÁNCHEZ-DENA et al., 2020; MAMOUN et al., 2013). Entretanto, o elevado valor de ***band gap* (energia mínima para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução)** impede a sua ativação eficiente sob luz visível, restringindo a sua aplicação direta em processos fotocatalíticos ambientais. Para contornar essa limitação, diferentes estratégias têm sido exploradas, como dopagem com metais de transição, metais nobres e não-metais como C, N, P e S, introdução de defeitos cristalinos controlados, formação de heteroestruturas e acoplamento com semicondutores de

menor *band gap*, todas visando à redução da energia necessária para a excitação eletrônica e ao aumento da eficiência sob radiação visível (NUNES et al., 2020; HUA et al., 2024; SALIM et al., 2023).

A modificação do LiNbO_3 com prata (Ag) tem demonstrado efeitos positivos, como a redução do *band gap*, maior separação dos pares elétron-buraco e, consequentemente, melhor desempenho fotocatalítico sob radiação visível. Trabalhos recentes apontam que a incorporação de prata em niobatos favorece a absorção de luz em comprimentos de onda dentro da região do visível e potencializa a degradação de corantes orgânicos, incluindo a Rodamina (SALIM et al., 2023; KHOR et al., 2022).

Neste contexto, a presente pesquisa busca investigar a síntese, caracterização e aplicação de niobato de lítio puro e modificado com diferentes concentrações de prata na fotodegradação da Rodamina 6G sob radiação visível. Espera-se que os resultados deste estudo contribuam para o avanço do conhecimento na área de fotocatalise e para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis para o tratamento de águas contaminadas. A inovação proposta aqui oferece uma solução potencial para a degradação do corante Rodamina 6G, abrindo novas perspectivas para a aplicação de materiais avançados em outros processos ambientais e tecnológicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contaminação por efluentes

A contaminação por efluentes é um dos maiores desafios ambientais globais, impactando a saúde humana e os ecossistemas aquáticos. Esses efluentes são gerados por processos industriais, agrícolas e domésticos, contendo uma ampla gama de substâncias tóxicas, como metais pesados, compostos orgânicos, corantes e fármacos. Os efluentes industriais são particularmente preocupantes devido à sua complexidade e à presença de poluentes difíceis de degradar, provenientes de setores como o têxtil, farmacêutico e petroquímico (SINGH; CHAKRABORTY; SEHGAL, 2023).

Os efluentes domésticos contêm altas concentrações de nutrientes, matéria orgânica, além de poluentes emergentes, como produtos farmacêuticos e microplásticos (RADWAN et al., 2023). Na agricultura, o uso excessivo de pesticidas e fertilizantes também contribui significativamente para a poluição dos corpos d'água, através do escoamento de substâncias químicas perigosas para o solo e lençóis freáticos (ABUQAMAR et al., 2024).

O descarte inadequado desses efluentes sem o devido tratamento resulta em graves impactos ambientais. Entre os efeitos mais visíveis está a eutrofização, que ocorre devido ao excesso de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, o que provoca a proliferação de algas. Esse fenômeno causa a depleção de oxigênio na água, resultando em zonas mortas, onde a vida aquática não pode sobreviver (AKINNAWO, 2023). Além disso, compostos bioacumulativos, como metais pesados e certos produtos químicos industriais, podem se acumular nos organismos aquáticos, resultando em efeitos tóxicos ao longo da cadeia alimentar. A presença de poluentes persistentes, como corantes e resíduos farmacêuticos, compromete diretamente a qualidade da água usada para consumo humano e agrícola, além de ser extremamente difícil de remover com os tratamentos convencionais (GARAI et al., 2021; VINAYAGAM et al., 2024).

Diante disso, tecnologias avançadas de tratamento de efluentes têm sido desenvolvidas para mitigar os impactos da contaminação. Métodos convencionais, como lodos ativados e processos de filtração, são amplamente utilizados, mas muitas vezes insuficientes para a remoção de poluentes emergentes e compostos recalcitrantes (NISHAT et al., 2023). Assim, surgem alternativas tecnológicas como os processos oxidativos avançados (POAs), que têm se mostrado eficazes na degradação de

substâncias tóxicas em efluentes industriais e domésticos, e ainda a fotocatalise heterogênea, que utiliza semicondutores como catalisadores, sendo uma abordagem promissora para a degradação de compostos orgânicos persistentes, como corantes e produtos farmacêuticos (MUKHERJEE et al., 2023; WANG et al., 2022).

Além disso, novos desafios surgem no tratamento de efluentes, como a presença de microplásticos e poluentes emergentes, que não são completamente removidos pelos métodos tradicionais. O avanço no desenvolvimento de tecnologias inovadoras, como a combinação de POAs com membranas e nanomateriais têm permitido maior eficiência na remoção desses compostos, mostrando um caminho promissor para melhorar a qualidade da água tratada (COCCIA; BONTEMPI, 2023). Portanto, a inovação contínua nos processos de tratamento, juntamente com uma regulamentação ambiental rigorosa, é essencial para mitigar os efeitos nocivos dos efluentes e proteger os recursos hídricos.

2.1.1. A contaminação pelo corante cloreto de Rodamina 6G

O cloreto de Rodamina 6G (Rh-6G) (Figura 2) é um corante orgânico púrpura avermelhado, utilizado como traçador em análises de fluxo e fluorescência, bem como na coloração de lã, algodão, seda e papéis (CABELLO-GUZMÁN et al., 2023; MOHOD et al., 2023). No entanto, a sua presença em efluentes industriais representa um desafio significativo para o meio ambiente e para a saúde pública, devido à sua toxicidade e persistência no ambiente (MONTEIRO; FIGUEIREDO, 2023).

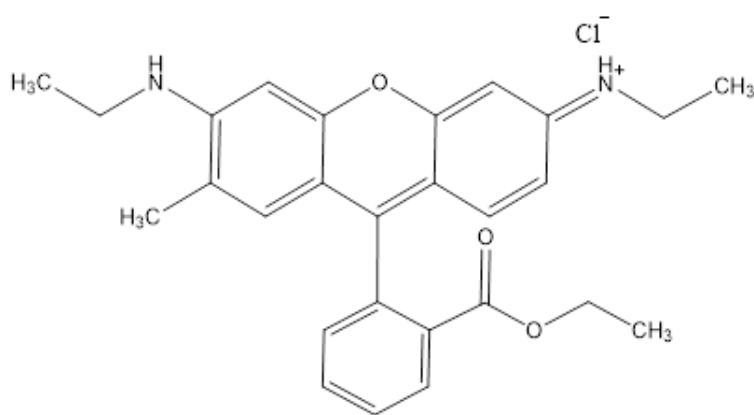


Figura 2. Estrutura química para o cloreto de Rh-6G.

O Rh-6G é conhecido por sua solubilidade em água e resistência à degradação, o que leva à sua persistência em corpos d'água e solos contaminados (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Estudos mostram que a exposição a corantes como

o Rh-6G pode causar efeitos adversos em organismos aquáticos, incluindo alterações na reprodução e crescimento, além de potencial toxicidade para humanos se a água contaminada for utilizada para consumo ou irrigação (MOHOD et al., 2023).

A eliminação eficaz do Rh-6G nos efluentes é extremamente importante, mas apresenta dificuldades em decorrência de sua resistência aos tratamentos tradicionais. Métodos de tratamento físicos e químicos, como a adsorção em carvão ativado e a ozonização, têm mostrado resultados limitados na remoção total do corante (CHEN et al., 2020). Abordagens como os POAs estão sendo investigadas para aumentar a eficácia na degradação do Rh-6G, além da utilização de POAs em conjunto com catalisadores (CHEN et al., 2020; COCCIA; BONTEMPI, 2023).

Em síntese, o Rh-6G apresenta um obstáculo considerável no tratamento de efluentes, dada sua durabilidade e toxicidade, tornando-se fundamental o progresso e a implementação de tecnologias de tratamento inovadoras para enfrentar a poluição causada por esse corante e salvaguardar a qualidade dos recursos hídricos.

2.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os **processos oxidativos avançados (POAs)** são técnicas de tratamento de substâncias poluentes que utilizam espécies reativas de oxigênio (EROS), em especial os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), para oxidar e mineralizar compostos orgânicos presentes em águas residuais e efluentes gasosos. O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é o mais explorado nestes sistemas devido ao seu elevado potencial de oxidação ($\sim 2,8$ V), capaz de decompor praticamente todos os compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e sais minerais. Esses métodos são especialmente eficazes na degradação de compostos recalcitrantes, que resistem aos processos de tratamento convencionais, oferecendo assim uma alternativa eficiente para a remoção de impurezas persistentes e tóxicas (ELMOBARAK et al., 2021).

Nos últimos anos, aplicações dos POAs em efluentes reais têm recebido destaque, especialmente em águas residuais industriais, efluentes hospitalares e descargas do setor têxtil, frequentemente contaminadas por corantes sintéticos (como a Rodamina 6G) e fármacos de difícil remoção. O trabalho de revisão de Lin et al. (2023) aponta que esses processos apresentam resultados promissores na degradação de poluentes emergentes e recalcitrantes, mas ainda enfrentam desafios em termos de

custo energético e possível geração de subprodutos tóxicos. Isso demonstra tanto o potencial quanto a necessidade de otimização tecnológica para ampliar o uso dos POAs em larga escala.

Embora o $\bullet\text{OH}$ seja a principal espécie envolvida, outros radicais também exercem papel relevante na degradação de poluentes, como o ânion radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). O radical superóxido, em particular, tem recebido crescente atenção em sistemas heterogêneos por atuar na oxidação de moléculas orgânicas e favorecer reações secundárias que levam à mineralização completa dos contaminantes (WANG et al., 2022).

O princípio fundamental dos POAs é a geração dessas espécies reativas a partir de diferentes métodos, incluindo radiação UV, ozonização, processos eletroquímicos e sistemas catalíticos. Cada abordagem apresenta vantagens e desvantagens em termos de eficiência, custo e aplicabilidade (MOREIRA et al., 2017). De modo geral, os radicais livres reagem com os poluentes por mecanismos como abstração de hidrogênio, adição em ligações duplas ou transferência de elétron, quebrando as moléculas em fragmentos menores, mais facilmente mineralizados. A eficiência do processo depende da concentração de radicais gerados, do tempo de exposição e das condições do meio, como o pH (LIU et al., 2016).

2.2.1. Principais métodos de POAs

2.2.1.1. Ozonização

A ozonização é um dos métodos mais utilizados, em que o ozônio (O_3) atua diretamente como um agente oxidante ou gera radicais hidroxila quando combinado com UV ou com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A ozonização é eficaz para a manipulação de compostos orgânicos voláteis (COVs) e contaminantes emergentes, como fármacos e pesticidas. No entanto, o ozônio pode ser um grande problema ambiental e a sua produção e uso exigem sistemas de controle adequados para evitar subprodutos tóxicos, como aldeídos e ácidos orgânicos (HAMZA; IORHEMEN; TAY, 2016).

2.2.1.2. *Processos Fenton e Foto-Fenton*

Os processos Fenton (1) e Foto-Fenton (2) utilizam a reação entre o peróxido de hidrogênio e íons de ferro (Fe²⁺) para gerar radicais hidroxila em meio ácido. O processo Foto-Fenton, em particular, combina a radiação UV com o sistema Fenton, aumentando a produção de radicais e a eficiência do tratamento. Essa técnica é amplamente utilizada devido à sua simplicidade e baixo custo, sendo eficaz na manipulação de substâncias orgânicas em águas residuais industriais. Entretanto, a necessidade de condições ácidas e a geração de resíduos de ferro limitam a aplicação do método (BRILLAS, E. et al., 2025).

Tabela 1. (1) Reações envolvidas no processo Fenton e (2) Reações envolvidas no processo foto-fenton.

(1) Processo Fenton:

Reação	Descrição
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot + \text{OH}^-$	Reação de decomposição gerando radicais hidroxila
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	Reação com Fe(III)
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	Decomposição de H ₂ O ₂ gerando radicais

(2) Processo Foto-Fenton:

Reação	Descrição
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}\cdot$	Fotorredução
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	Ciclo de regeneração acelerado pela luz

2.2.1.3. *Processos eletroquímicos*

Os POAs eletroquímicos envolvem a aplicação de uma corrente elétrica para gerar radicais hidroxila na superfície de um eletrodo. Esses processos são promissores para a

eliminação de substâncias poluentes persistentes e contaminantes emergentes. As principais vantagens incluem o controle preciso do processo e a ausência de aditivos químicos, mas o custo dos eletrodos e a necessidade de energia elétrica ainda representam desafios (JAIMES-LÓPEZ et al., 2024).

Os métodos relatados acima estão entre os mais usuais. A Figura 3 apresenta uma visão geral dos métodos que foram e continuam sendo estudados no campo dos processos oxidativos avançados.

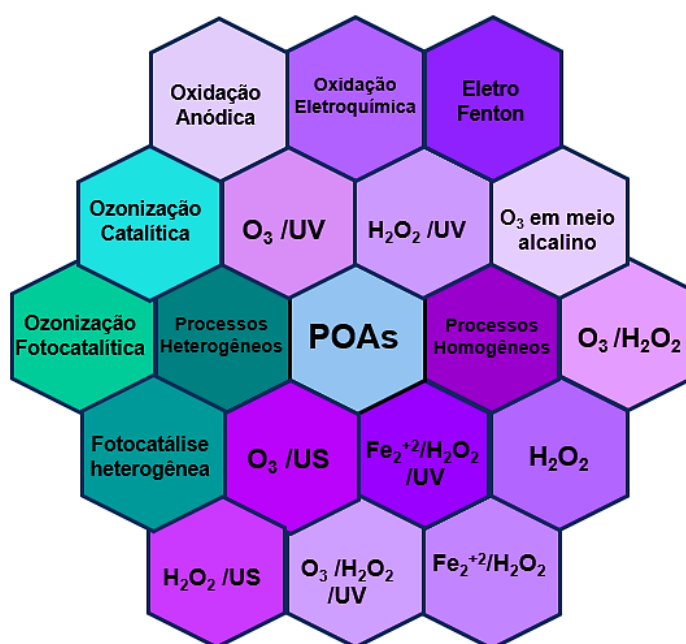


Figura 3. Classificação de processos oxidativos avançados (POAs).

2.3. Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea é uma tecnologia versátil e promissora que utiliza semicondutores como catalisadores ativados por radiação eletromagnética para promover uma variedade de reações químicas. Sua importância vem crescendo rapidamente nos campos de tratamento ambiental, síntese química e energia limpa devido à sua capacidade de utilizar fontes de luz para desencadear reações de interesse industrial, ambiental e científico. A grande vantagem desse processo é a capacidade de gerar espécies reativas, como os radicais hidroxila ($\bullet OH$), que podem oxidar compostos orgânicos e inorgânicos, facilitando a transformação de moléculas complexas (MUÑOZ-BATISTA; LUQUE, 2021).

O processo de fotocatalise heterogênea é iniciado pela excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução de um semicondutor, criando um par elétron-buraco (e^-/h^+), conforme a Figura 4a. Esses portadores de carga, após migração para a superfície do semicondutor, podem interagir com moléculas adsorvidas na superfície do catalisador gerando radicais livres ou outras espécies reativas que promovem diversas reações químicas (Figura 4b). O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais utilizado, mas muitos outros, como óxidos metálicos e perovskitas, também estão sendo investigados por suas propriedades fotocatalíticas sob luz UV e visível (ARUN et al., 2023).

a)



b)

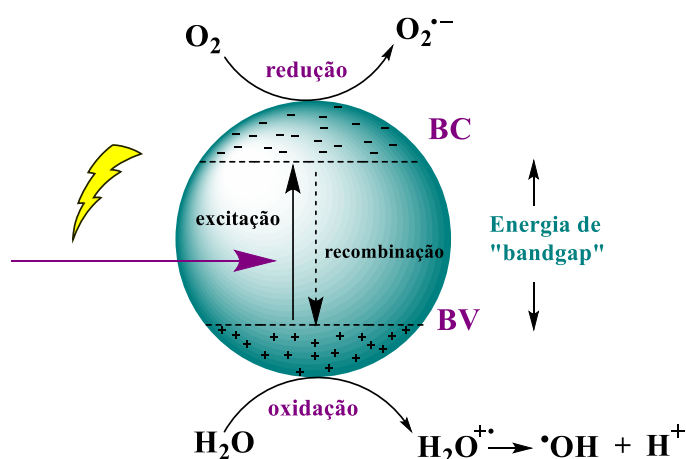


Figura 4. a) Reação fotocatalítica de um semicondutor e **b)** esquema ilustrativo de uma partícula semicondutora (BV: banda de valência; BC: banda de condução).

Apesar do grande potencial da fotocatalise heterogênea, sua eficiência ainda enfrenta limitações significativas que restringem a aplicação em escala real. Um dos principais desafios é a rápida recombinação dos pares elétron-buraco (e^-/h^+), que reduz drasticamente a geração de espécies reativas responsáveis pela degradação de poluentes. Outro fator a ser considerado é o **custo energético** associado a alguns processos fotocatalíticos, que pode comprometer a viabilidade econômica quando aplicados em larga escala (KUMARAVEL et al., 2019; ARUN et al., 2023).

Para superar essas barreiras, diferentes estratégias têm sido desenvolvidas. A adição de metais nobres, como prata (Ag), ouro (Au) e platina (Pt), tem se mostrado eficiente em promover maior separação de cargas e ampliar a absorção da luz na região visível, aumentando a atividade fotocatalítica. É importante notar que o efeito da adição de Au e Ag é diferente da de Pt. Metais nobres como Au e Ag promovem separação de cargas e ampliam a absorção da luz na região do visível por causa da ressonância plasmônica de superfície (NETTO-FERREIRA, 2015). A platina não apresenta plasmônica na região do visível, logo, promove maior eficiência na separação de cargas dos pares de e^-/h^+ que são gerados no semicondutor (SALIM et al., 2023; KHOR et al., 2022). Outra abordagem promissora é a construção de heteroestruturas semicondutoras, que facilitam a transferência de elétron entre materiais com diferentes níveis de energia, reduzindo a recombinação e ampliando o espectro de absorção. Além disso, a engenharia de defeitos cristalinos tem sido explorada como forma de melhorar a eficiência do processo, contribuindo para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais ativos e estáveis (BARAY-CALDERÓN et al., 2025; GOODARZI et al., 2023; LI et al., 2024)

Essas estratégias demonstram que, embora a fotocatalise heterogênea ainda apresente desafios, avanços contínuos em modificação de materiais e *design* de novos semicondutores podem viabilizar sua aplicação prática no tratamento de poluentes persistentes e na produção sustentável de energia.

2.3.1. Degradação de poluentes

A aplicação mais conhecida da fotocatalise heterogênea é no tratamento de poluentes, especialmente em água e ar. Esse processo é eficaz na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, como corantes industriais, pesticidas, fármacos e outros poluentes persistentes. Por exemplo, o TiO_2 tem sido amplamente utilizado para a mineralização de compostos orgânicos em águas residuais (MARIDEVARU et al., 2022).

A fotocatalise tem uma aplicação crescente na purificação do ar, onde o processo é utilizado para remover COVs, óxidos de nitrogênio (NO_x), e partículas suspensas. Em ambientes fechados, a tecnologia é aplicada para reduzir poluentes prejudiciais à saúde, promovendo uma melhoria na qualidade do ar. A eficiência desses processos varia de

acordo com a intensidade da luz, a área superficial do catalisador e as condições de operação (FERMOSO; SÁNCHEZ; SUAREZ, 2020).

2.3.2. Produção de hidrogênio e energia limpa

Uma das aplicações mais inovadoras da fotocatalise heterogênea é na produção de energia limpa, especificamente na geração de hidrogênio a partir da quebra de moléculas de água gerando oxigênio e hidrogênio, com o objetivo de utilizar o hidrogênio como uma fonte de energia limpa e sustentável. A fotocatalise é um dos pilares da tecnologia de "fotossíntese artificial", uma abordagem inspirada nos mecanismos naturais da fotossíntese (Figura 5) (BAHADORAN et al., 2022).

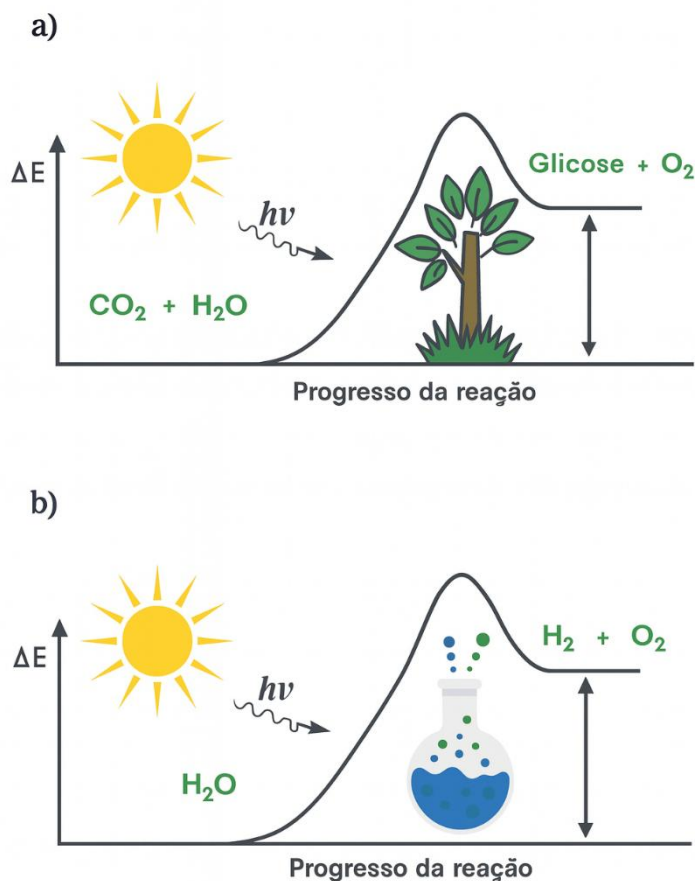


Figura 5. a) fotossíntese natural e **b)** fotossíntese artificial (*water splitting*).

Fotocatalisadores como TiO_2 quando modificados por metais nobres visando promover a separação de cargas, empregando ou não a plasmônica, demonstraram maior eficiência na separação de cargas e na produção de hidrogênio. No entanto, a eficiência desse processo ainda é um desafio, principalmente devido à necessidade de semicondutores com bandas de energia adequadas para captar luz visível, o que tem

incentivado a busca por novos materiais com maior eficiência fotocatalítica (KUMARAVEL et al., 2019).

2.4. Histórico do nióbio e aplicações em perovskitas

O nióbio (Nb), descoberto por Charles Hatchett em 1801, foi inicialmente confundido com o elemento tântalo devido às suas semelhanças químicas, mas foi oficialmente diferenciado em 1844 por Heinrich Rose. No entanto, somente no século XX, após o desenvolvimento de técnicas de refino e separação, o nióbio começou a ganhar relevância industrial (BRUZIQUESI et al., 2020).

As propriedades notáveis de resistência à corrosão, estabilidade térmica e elevada condutividade elétrica e térmica fizeram com que o nióbio fosse amplamente adotado em ligas metálicas e supercondutores. Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, com cerca de 98% das reservas globais, o que destaca a importância econômica e estratégica do elemento para o país (BRUZIQUESI et al., 2020).

A escolha do nióbio como componente em perovskitas decorre de sua capacidade de promover a separação de cargas e ampliar a absorção de luz visível, características vantajosas para aplicações fotocatalíticas e de geração de energia. O íon Nb^{5+} , está no nível mais elevado de oxidação, facilita a geração de radicais livres em reações de fotocatalise, sendo promissor para a degradação de poluentes e a geração de hidrogênio a partir da água (NUNES et al., 2020).

As perovskitas são uma classe de materiais com estrutura cristalina particular, conhecida por sua fórmula geral ABX_3 , onde "A" e "B" são cátions de diferentes tamanhos e "X" é um ânion, podendo ser oxigênio ou halogênio (Figura 6). No caso das perovskitas de nióbio, o elemento Nb ocupa frequentemente o sítio "B", desempenhando o papel de metal de transição, enquanto o sítio "A" pode ser ocupado por elementos como metais alcalinos (lítio, potássio, sódio) e alcalino-terrosos (cálcio, bário, estrôncio), entre outros. Essa estrutura permite uma ampla gama de propriedades eletrônicas e ópticas, o que as torna ideais para diversas aplicações tecnológicas, desde semicondutores até dispositivos fotovoltaicos e fotocatalíticos (OUYANG et al., 2024).

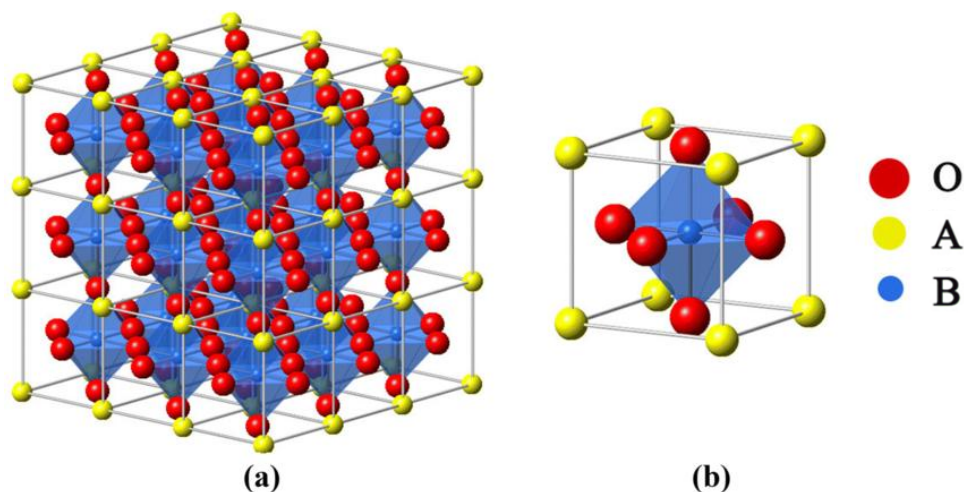


Figura 6. a) estrutura cristalina ABO₃ e **b)** célula unitária da estrutura da perovskita ABO₃ (GAO et al., 2019).

Os métodos de síntese e modificação estrutural têm um papel essencial no desempenho das perovskitas de nióbio. A técnica sol-gel, por exemplo, permite a síntese controlada de partículas com tamanhos nanométricos, o que aumenta a área superficial e, conseqüentemente, a atividade fotocatalítica do material. Além disso, métodos como dopagem com metais de transição ou o uso de suportes porosos têm se mostrado eficientes para melhorar a separação de cargas e reduzir a recombinação, otimizando as propriedades catalíticas para aplicações em tratamento de água e geração de hidrogênio (OUYANG et al., 2024).

Diversos trabalhos também têm explorado a incorporação de elementos terras-raras, como európio e lantânio, em perovskitas de nióbio, alterando assim as suas propriedades ópticas e eletrônicas e facilitando a utilização de luz visível em reações fotocatalíticas. Esses avanços contribuem para a expansão das perovskitas de nióbio para além dos sistemas UV tradicionais, ampliando o seu potencial em dispositivos fotovoltaicos e outras tecnologias sustentáveis (QIN et al., 2013; BIZETO et al., 2000; LOVISA et al., 2024).

2.4.1. Niobato de lítio

O niobato de lítio (LiNbO₃) é um material com estrutura cristalina romboédrica pertencente ao grupo espacial R3c, derivada da estrutura perovskita ABO₃ (Figura 7). Sua rede cristalina é formada por octaedros de NbO₆ interligados, nos quais os íons de lítio ocupam posições específicas, gerando distorções estruturais que conferem ao

material características ferroelétricas e piezoelétricas marcantes. Essa configuração também está associada às suas propriedades ópticas não lineares, como geração de segundo harmônico e efeito eletro-óptico, amplamente explorados em dispositivos fotônicos (MAMOUN et al., 2013).

Com *band gap* indireto entre 3,5 e 4,0 eV, o LiNbO_3 é tradicionalmente considerado ativo sob radiação ultravioleta. No entanto, sua alta estabilidade química e térmica, aliada à possibilidade de engenharia estrutural, tornam-no um candidato promissor em aplicações emergentes de fotocatalise heterogênea e conversão de energia (SÁNCHEZ-DENA et al., 2020). Pesquisas recentes apontam que defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio e desordem catiônica, podem introduzir estados intermediários na banda proibida, favorecendo a absorção na região visível e ampliando seu espectro de resposta fotocatalítica (ALANAZI et al., 2024).

Além de suas aplicações tradicionais em guias de onda, moduladores eletro-ópticos, sensores piezoelétricos e dispositivos não lineares, o LiNbO_3 tem despertado crescente interesse em processos ambientais e energéticos. Em sistemas de fotocatalise, destaca-se pela robustez estrutural e pela possibilidade de modificações químicas, como a modificação por metais nobres (Ag, Au, Pt) ou metais de transição, formação de heteroestruturas e síntese em escala nanométrica. Tais modificações têm se mostrado eficazes na redução do *band gap*, maior separação e menor recombinação dos pares elétron-buraco e aumento da atividade catalítica sob radiação visível (KHOR et al., 2022; BARAY-CALDERÓN; KIM; PARK, 2025).

Assim, o LiNbO_3 reúne um conjunto singular de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas, posicionando-se como um material multifuncional com relevância tanto para aplicações tecnológicas consolidadas quanto para áreas emergentes como a fotodegradação de poluentes e a produção sustentável de energia.

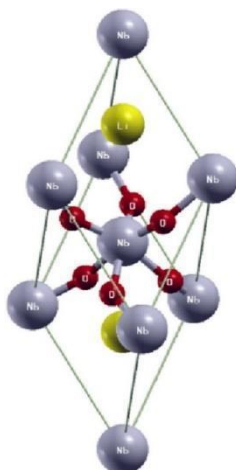


Figura 7. Célula unitária do LiNbO_3 romboédrico (MAMOUN et al., 2013).

2.5. Modificação com prata em materiais semicondutores

A **prata (Ag)** é um metal de transição nobre amplamente reconhecido por suas propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas singulares. Destaca-se por sua elevada condutividade elétrica e térmica, além de forte interação com a luz, características que a tornam relevante em aplicações tecnológicas avançadas, como sensores, dispositivos fotônicos e catálise (NAWAZ et al., 2025). Além disso, a prata apresenta estabilidade química, elevada área de superfície quando em escala nanométrica e capacidade de atuar como reservatório de elétrons, propriedades que explicam seu potencial no aprimoramento de materiais semicondutores (YU et al., 2013).

Estudos apontam ainda que a prata pode formar diferentes arranjos com o semicondutor, como nanopartículas metálicas de superfície (Ag^0), compostos de prata AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ e etc) ou heteroestruturas mais complexas, cada qual com mecanismos distintos de atuação fotocatalítica. O artigo de revisão de Shi et al. (2022) ressalta, por exemplo, a eficiência dos sistemas Ag/AgX em processos de desinfecção sob luz visível, extrapolando-se o mesmo princípio para a degradação de poluentes orgânicos persistentes em efluentes industriais.

No campo da fotocatalise heterogênea, a modificação com prata tem se mostrado uma abordagem eficiente para superar limitações clássicas, como a baixa absorção no visível e a rápida recombinação de pares elétron-buraco. Revisões recentes destacam que a introdução de prata em diferentes sistemas semicondutores pode promover (i) **redução do *band gap***, ampliando o aproveitamento da radiação solar, (ii) **maior eficiência na separação de cargas fotoinduzidas**, pela atuação da prata como

armadilha eletrônica, e (iii) **indução de defeitos estruturais**, que favorecem a geração de espécies reativas de oxigênio (ZHANG, YAN et al., 2022; SHI et al., 2022).

O niobato de prata (AgNbO_3) representa uma classe particularmente promissora de semicondutores fotocatalíticos que tem despertado interesse crescente na comunidade científica (TIAN et al., 2022). Suas propriedades únicas fazem dele um material de referência para aplicações em fotocatalise heterogênea, particularmente em processos de desinfecção e degradação de poluentes sob iluminação visível.

AgNbO_3 possui uma estrutura ortorrômbica que favorece uma distribuição eletrônica particularmente eficiente. A presença do cátion Ag^+ confere características distintivas ao material, incluindo uma largura de *band gap* reduzida em comparação com óxidos convencionais como o TiO_2 , permitindo absorção mais efetiva da radiação solar no espectro visível. Essa característica fundamental explica a banda de absorção no visível que se observa em espectros de absorção óptica de materiais dopados ou modificados com prata. (TIAN et al., 2022; RAN et al., 2020)

No contexto de semicondutores heteroestruturados, o AgNbO_3 funciona como componente ativo em heteroestruturas devido à sua capacidade de gerar pares elétron-buraco eficientemente. A introdução de prata metálica em diferentes sistemas semicondutores amplifica significativamente a resposta fotocatalítica através de mecanismos de sinergia entre os componentes. Conforme demonstrado por revisões recentes, esses sistemas apresentam eficiência superior em processos de fotodegradação sob luz visível quando comparados aos respectivos materiais sem modificação. (TIAN et al., 2022; WANG et al., 2021)

A energia de *band gap* do AgNbO_3 é particularmente favorável para aplicações práticas, situando-se numa faixa que otimiza a absorção da radiação solar disponível na superfície terrestre. Além disso, o material exhibe injeção de elétrons eficiente e rápida transferência de carga entre fases em heteroestruturas, minimizando a recombinação de portadores. Essas propriedades combinadas fazem do AgNbO_3 e seus compostos derivados excelentes candidatos para sistemas fotocatalíticos avançados (TIAN et al., 2022).

2.6. Metodologias de síntese

As perovskitas de nióbio, como o **niobato de lítio (LiNbO_3)**, podem ser obtidas por diferentes rotas de síntese, cada uma com particularidades que influenciam diretamente a morfologia, cristalinidade, área superficial e, conseqüentemente, o desempenho fotocatalítico do material. Entre os métodos mais utilizados estão os descritos abaixo (MAMOUN et al., 2013; XUE et al., 2025).

A **reação no estado sólido** é uma rota tradicional, baseada na mistura e calcinação de óxidos ou carbonatos em altas temperaturas (acima de 1000 °C). Embora simples e de baixo custo, apresenta como desvantagem a baixa homogeneidade química, o controle limitado do tamanho de partículas e a necessidade de longos tempos de reação, o que pode resultar em materiais com baixa área superficial e cristalinidade irregular (SÁNCHEZ-DENA et al., 2020).

A **síntese hidrotérmica ou solvotérmica**, realizada em autoclaves sob altas pressões e temperaturas moderadas, permite melhor controle morfológico e a obtenção de partículas nanométricas com boa cristalinidade. No entanto, apresenta limitações quanto à escalabilidade e à necessidade de equipamentos especializados de alta pressão (RODRIGUES et al., 2021).

A **síntese por combustão assistida por solução** é uma metodologia rápida, que promove a formação do material por meio de uma reação exotérmica vigorosa a partir de precursores metálicos e agentes combustíveis (como ureia ou glicina). Sua principal vantagem é a rapidez, mas a técnica pode gerar materiais com elevada porosidade e fases secundárias indesejadas (LIU et al., 2006).

A **síntese via sol-gel** tem se destacado como uma das rotas mais versáteis e eficientes para a preparação de perovskitas de nióbio. Baseia-se na hidrólise e condensação de precursores metálicos (como alcóxidos de nióbio e sais de lítio) em solução, formando um gel que, após tratamento térmico, resulta na fase cristalina desejada. Entre as suas vantagens estão a alta homogeneidade química, o controle preciso da estequiometria, a baixa temperatura de síntese (geralmente < 700 °C) e a possibilidade de obtenção de partículas nanométricas com grande área superficial. Como desvantagens, destaca-se a necessidade de precursores de maior pureza e custo, além da formação de resíduos orgânicos durante a calcinação (WANG et al., 2007).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi **melhorar a atividade fotocatalítica do niobato de lítio (LiNbO_3) sob radiação visível por meio da síntese dos fotocatalisadores via método sol-gel e posterior modificação com prata em diferentes proporções**, de forma a investigar a influência dessa modificação nas propriedades estruturais, ópticas e na eficiência de degradação do corante Rodamina 6G.

3.2. Objetivos específicos

- a) Sintetizar e caracterizar o LiNbO_3 ;
- b) Sintetizar e caracterizar o $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ modificado com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata;
- c) Avaliar a eficácia dos fotocatalisadores quando ativados por luz visível, frente ao corante Rodamina 6G;
- d) Utilizar aditivos que permitam inferir sobre os possíveis mecanismos da fotodegradação da Rodamina 6G.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese de LiNbO_3

O procedimento utilizado para a síntese do LiNbO_3 pelo processo sol-gel foi adaptado da metodologia descrita por Abdalla (2022). Para o preparo do LiNbO_3 , foram utilizados 10 mmol de oxalato de nióbio amoniacal $[\text{NH}_4(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)]$, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Esse material foi dissolvido em 50 mL de H_2O_2 30% sob agitação constante (acima de 500 rpm) por 5 minutos. Após a completa dissolução, foram adicionados, sob agitação constante, 2,77 mL de HNO_3 (65%) e, posteriormente, 10 mmol de LiNO_3 . A solução permaneceu em agitação por mais 15 minutos em temperatura ambiente, resultando em uma solução transparente levemente amarelada, conforme ilustrado na Figura 8a.

Após a etapa anterior, foram adicionados, sob agitação constante até a completa dissolução, 50 mmol de ácido cítrico monoidratado. A solução foi então aquecida em banho-maria a 65°C para promover a decomposição do oxalato, resultando na liberação de CO_2 , conforme ilustrado na Figura 8b.

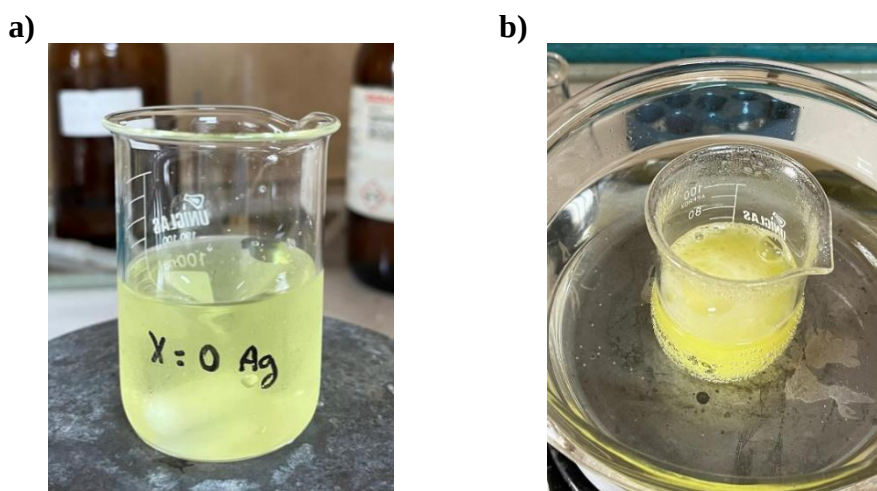


Figura 8. Síntese de LiNbO_3 : **a)** dissolução dos reagentes e **b)** decomposição do oxalato com liberação de CO_2 .

O aquecimento foi mantido até a formação de uma solução amarela leitosa, sem sinais de efervescência (Figura 9a). A solução amarela opaca foi neutralizada até atingir pH 7,0 com NH_4OH (25%), permitindo o ancoramento dos íons citrato aos metais (Figura 9b).

A solução obtida foi levada a uma estufa (Figura 9c) em sistema aberto, a uma temperatura de 130 °C, por aproximadamente 4 horas e 30 minutos, até a formação de um gel (Figura 9d). Após a formação do gel, o material passou por um pré-tratamento térmico em forno mufla a 400 °C por 3 horas com taxa de aquecimento de 5 °C/min, etapa que promoveu a liberação de água e de compostos orgânicos presentes na amostra.

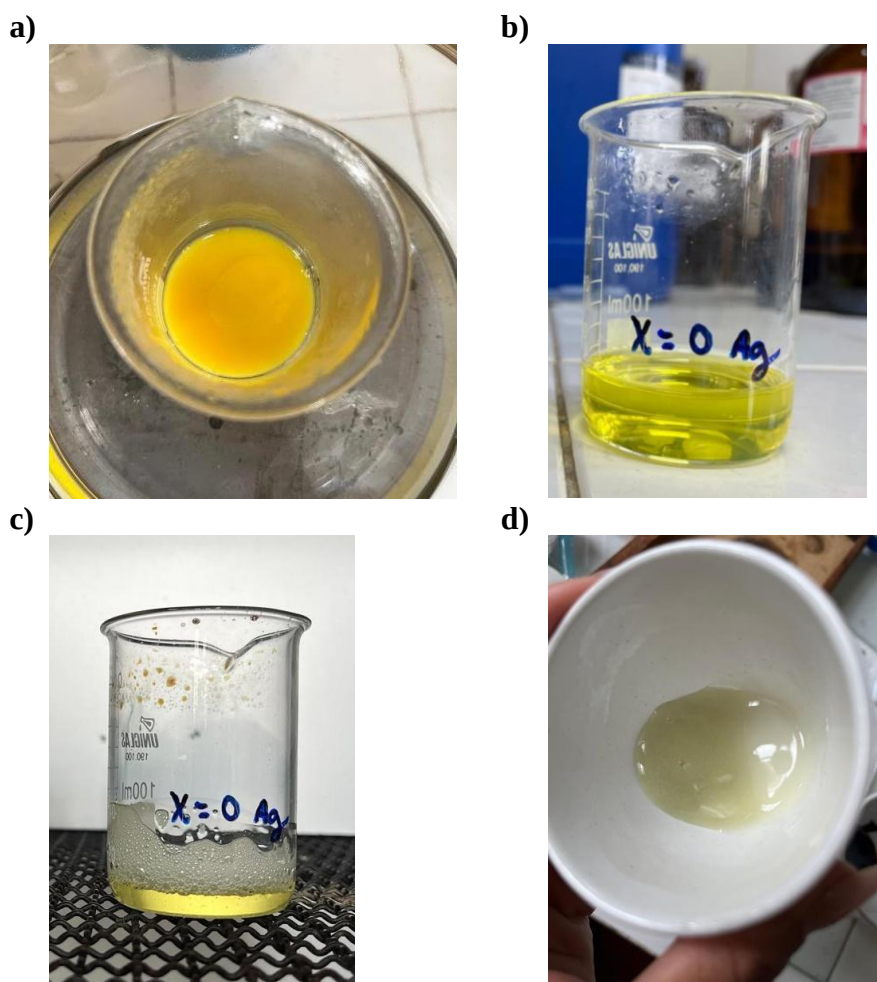


Figura 9. Síntese de LiNbO_3 : **a)** solução sem efervescência, **b)** solução neutralizada, **c)** solução em estufa e **d)** formação do gel.

A etapa final consistiu na calcinação do material em forno mufla a 700 °C por 4 horas (taxa de 5 °C/min), resultando na cristalização do LiNbO_3 . O material obtido, um pó branco, foi lavado três vezes com água e duas vezes com etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), sendo posteriormente seco em estufa a 60 °C durante uma noite.

4.2. Síntese de $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ (modificado com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata)

O procedimento segue a mesma metodologia anteriormente descrita, sendo uma adaptação da metodologia proposta por Abdalla (2022). Inicialmente, foi feita a dissolução do oxalato de nióbio em H_2O_2 30% sob agitação constante, seguida pela adição de HNO_3 (65%).

Após essa etapa, foram adicionadas, sob agitação constante, as proporções molares de LiNO_3 e AgNO_3 conforme tabela abaixo:

Tabela 2. Proporções molares utilizadas para síntese das amostras $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ (mmol).

Material/reagente	Ag5%	Ag10%	Ag20%	Ag30%	Ag40%
LiNO₃	9,5 mmol	9,0 mmol	8,0 mmol	7,0 mmol	6,0 mmol
AgNO₃	0,5 mmol	1,0 mmol	2,0 mmol	3,0 mmol	4,0 mmol

Esse procedimento resultou, em todos os casos, em uma solução levemente amarelada, com maior opacidade em comparação à mistura que não contém prata (Figura 10a). Conforme a metodologia de preparação do LiNbO_3 , foi adicionado ácido cítrico monoidratado à solução, que foi submetida a aquecimento em banho-maria a 65 °C para promover a decomposição do oxalato (Figura 10b).

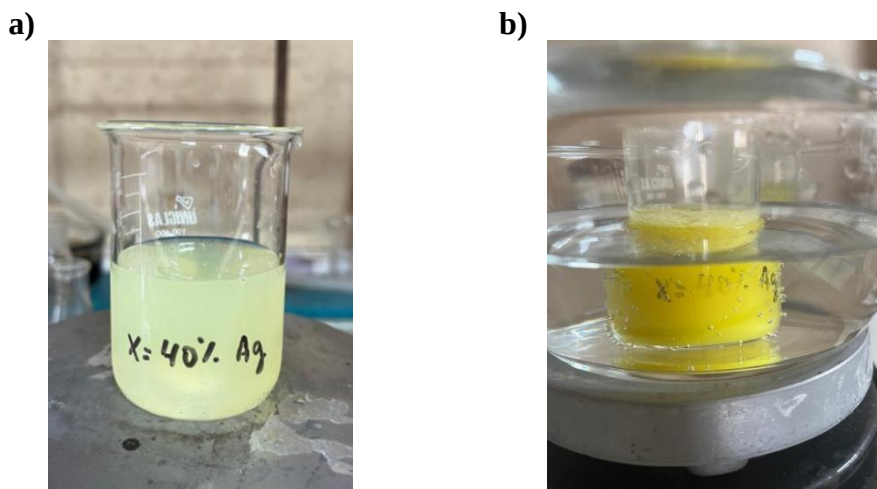
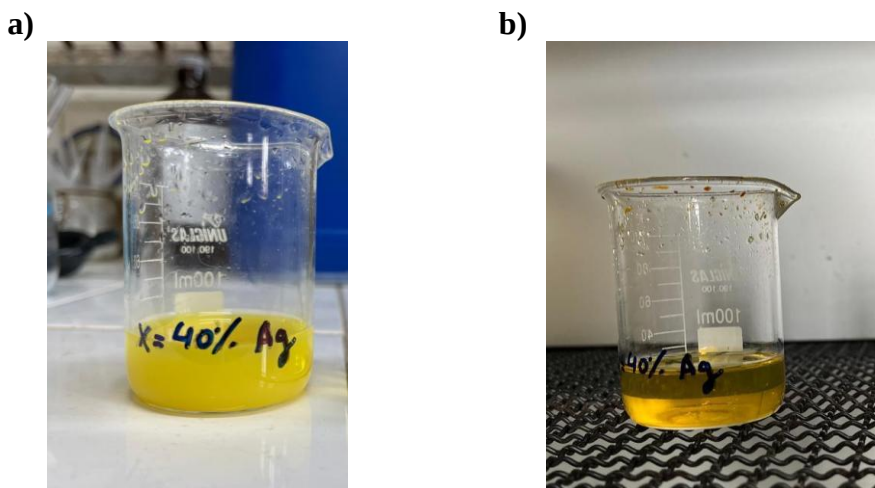


Figura 10. Síntese de $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$: **a)** dissolução dos reagentes e **b)** decomposição do oxalato com liberação de CO_2 .

Durante o aquecimento, a solução tornou-se amarela leitosa e apresentou ausência de efervescência após certo período. Posteriormente, foi neutralizada com NH_4OH (25%) até atingir pH 7,0 (Figura 11a). A solução obtida foi transferida para uma estufa (Figura 11b), em sistema aberto, mantida a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 4 horas e 30 minutos, até a formação de um gel (Figuras 11c e 11d). Após a formação do gel, o material foi submetido a um pré-tratamento térmico em forno mufla a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, promovendo a liberação de água e compostos orgânicos remanescentes na amostra.



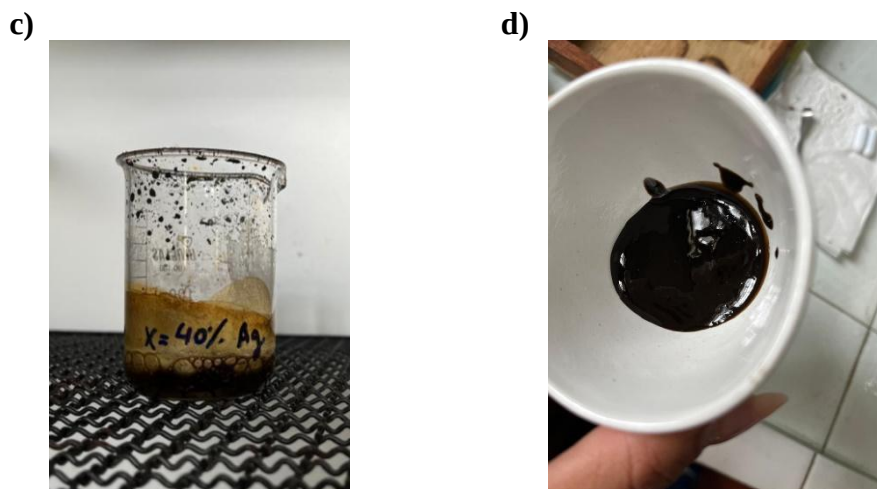


Figura 11. Síntese de $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$: **a)** solução sem efervescência, **b)** solução neutralizada, **c)** solução em estufa e **d)** formação do gel.

A etapa final consistiu na calcinação do material em forno mufla a 700 °C por 4 horas (taxa de 5 °C/min), resultando na cristalização dos materiais $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ modificados com 5, 10, 20, 30 e 40% em mol de prata. O material obtido, um pó arroxeadado, foi lavado três vezes com água e duas vezes com etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), sendo posteriormente seco em estufa a 60 °C durante uma noite.

4.3. Caracterizações

A caracterização estrutural dos materiais LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ foi conduzida por metodologias convencionais. Foram realizadas as análises por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia na região do UV-vis em modo de reflectância difusa, BET e MEV-EDS.

4.3.1. Difração de raios X (DRX)

Após tratamento térmico, as amostras de LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ foram maceradas em almofariz de ágata e posteriormente obtidos os difratogramas em um DRX Rigaku Miniflex II. Este equipamento, pertencente ao Laboratório de Catálise e localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, utiliza radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), é dotado de filtro de Ni, operando a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada de 5 a 80 graus em dois thetas (2θ) com intervalos de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 2 segundos.

4.3.2. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro BRUKER modelo VERTEX 70, equipado com o software Opus versão 6.5, disponível na Central Analítica Multiusuários da UFRRJ. As análises foram conduzidas no modo Attenuated Total Reflectance (ATR), em uma faixa espectral compreendida entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} (SMITH, 2018).

4.3.3. Espectroscopia na região do UV-vis em modo de Reflectância Difusa

Os espectros foram registrados utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2700, disponível na Central Analítica Multiusuários da UFRRJ. As amostras foram prensadas no suporte do equipamento, preenchendo completamente a célula. Após a obtenção da linha de base, realizaram-se as leituras da absorbância e da reflectância difusa. Os valores do *band gap* de energia foram calculados com base nos espectros de reflectância difusa, com comprimentos de onda na faixa de 200 a 800 nm, empregando o método de Tauc (JOHANNES; PINGAK; BUKIT, 2020).

4.3.4. Área Superficial Específica (BET-ASAP)

A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), que se baseia na teoria de adsorção física em multicamadas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; BRUNAUER, 2000). As medidas foram obtidas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, utilizando um analisador de área superficial Micromeritics ASAP 2020. Este equipamento pertence ao Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise no Pólo de Xistoquímica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um processo de desgaseificação sob vácuo, com o objetivo de remover moléculas previamente adsorvidas e garantir a estabilidade da superfície.

Além da determinação da área superficial específica, o equipamento também permitiu o cálculo do volume e da distribuição de poros pelo método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH), com base nas curvas de adsorção/dessorção de N_2 (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução **Jeol 7100FT**, operando no modo **SEM** com voltagem de aceleração de **15 kV**, em equipamento pertencente ao LABNANO do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização baseada na interação de um feixe de elétrons focalizado com a superfície da amostra. Quando o feixe incide sobre o material, diferentes sinais são emitidos, como elétrons secundários, retroespalhados e raios X característicos. Os elétrons secundários são geralmente utilizados para a formação da imagem, fornecendo informações topográficas com alta resolução espacial, enquanto os elétrons retroespalhados permitem contrastes relacionados à diferença de número atômico entre regiões distintas da amostra (REIMER, 2000).

Essa técnica possibilita a observação direta da morfologia das partículas, permitindo avaliar forma, tamanho, distribuição e grau de aglomeração. Além disso, quando acoplada a um detector de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS), pode fornecer informações qualitativas e semiquantitativas sobre a composição química elementar do material (GOLDSTEIN et al., 2017).

4.4. Fotodegradação da Rodamina 6G

As reações de fotodegradação da Rodamina 6G (Rh-6G) foram realizadas na ausência e na presença dos fotocatalisadores sintetizados como descritos nos itens 4.1 e 4.2. Nestes estudos, utilizou-se 4 mg de catalisador em 4 mL de uma solução aquosa de Rh-6G na concentração de 10 mg L⁻¹, mantendo-se os parâmetros experimentais para a fotólise da Rh-6G quando o experimento foi realizado na ausência dos fotocatalisadores. Antes da irradiação em presença dos fotocatalisadores, a mistura foi agitada por 2h00min a temperatura ambiente e protegida da luz, para garantir o equilíbrio de adsorção e dessorção de Rodamina/fotocatalisador. Após este período, a amostra foi irradiada, mantendo o experimento sempre sob agitação constante.

A exposição à luz foi realizada ou em um equipamento modelo Illuminator Xenon Luzchem LUZ-XE-PV, equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W, um filtro de

corte de 400 nm para eliminação da radiação UV e um filtro com circulação de água gelada para eliminar a radiação infravermelha (Figura 12), ou em um reator com LED azul de 10W com emissão máxima a 440 nm (Figura 13). Essa abordagem permitiu avaliar a atividade fotocatalítica tanto sob radiação visível de amplo espectro quanto sob excitação monocromática em comprimento de onda específico.

A cada 15 minutos de exposição à luz, a suspensão era colocada em Eppendorfs e centrifugada a 7000 rpm por 5 minutos, sendo a absorção do sobrenadante contendo Rh-6G medida em um espectrofotômetro UV-Vis utilizando cubeta de quartzo. Após a leitura, o sobrenadante era devolvido ao Eppendorf contendo o catalisador para que o sólido fosse ressuspenso e a mistura retornada à exposição à fonte de luz. O período total do experimento foi de 120 minutos de irradiação.

Os dados de degradação obtidos foram tratados de acordo com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, baseado na equação de Langmuir–Hinshelwood, expressa por:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k \cdot t$$

Equação 1. Forma linearizada do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Langmuir–Hinshelwood simplificado).

em que C_0 é a concentração inicial do corante, C é a concentração no tempo (t) e k é a constante de velocidade. Essa análise permitiu a obtenção de parâmetros quantitativos da atividade fotocatalítica e a comparação entre os diferentes sistemas de irradiação.

A metodologia adotada segue protocolos amplamente descritos na literatura para a avaliação da fotodegradação de corantes orgânicos em suspensão aquosa sob radiação visível, sendo aplicada em diversos estudos recentes com semicondutores modificados (MOREKI et al., 2025; GATOU et al., 2024).



Figura 12. Esquema para a reação de fotodegradação empregando o Iluminador Xenon Luzchem LUZ-XE-PV, equipado com uma lâmpada de xenônio de 300W.

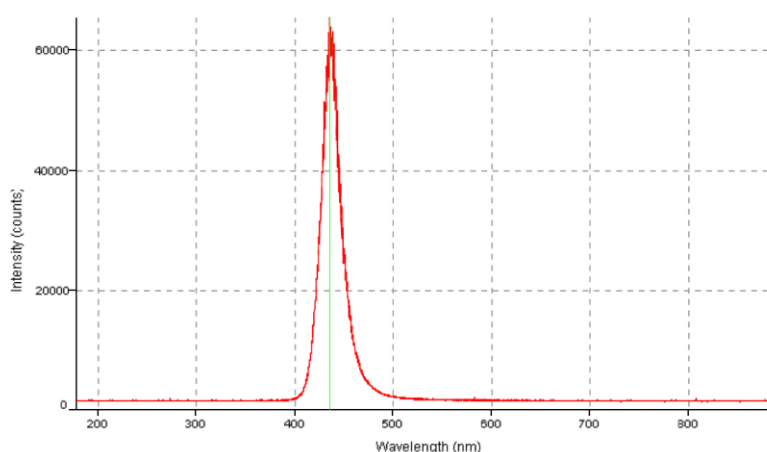


Figura 13. Espectro de emissão do LED azul de 10 W

4.5. Sequestrantes de espécies reativas de oxigênio (EROs)

Com o objetivo de identificar as principais espécies reativas envolvidas no processo de fotodegradação da Rodamina 6G, foram realizados ensaios com diferentes agentes sequestrantes. Os testes foram conduzidos utilizando $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ com 30% em mol de prata (Ag30%), empregando-se como fontes de irradiação uma lâmpada de xenônio de 300 W e um LED azul de 10 W.

As soluções foram preparadas conforme descrição no item 4.4 para a fotodegradação. Cada experimento foi conduzido em um volume total de 4 mL, o que corresponde à utilização de 0,2 mmol de sequestrante, considerando a proporção descrita na literatura (5 mmol de sequestrante para 100 mL de solução de corante), conforme metodologia adaptada de Mzimela et al. (2022).

Os sequestrantes empregados e suas respectivas quantidades estão listados na tabela 3. A função de cada sequestrante baseia-se em mecanismos específicos de neutralização: o bicarbonato reage com $\bullet\text{OH}$ formando o radical menos reativo $\text{CO}_3\bullet^-$, o 2-propanol atua como doador de elétron competindo com os sítios oxidativos, a azida de sódio converte o $^1\text{O}_2$ em espécies inertes, e o ácido ascórbico reduz $\text{O}_2\bullet^-$, interrompendo a rota redutiva (NOSAKA; NOSAKA, 2017; HERRMANN, 1999).

Tabela 3. Sequestrantes utilizados nos ensaios fotocatalíticos e suas respectivas funções

Espécie reativa sequestrada	Sequestrante utilizado	Quantidade empregada	Função principal no sistema fotocatalítico
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	Bicarbonato de sódio (NaHCO_3)	0,01680 g	Reage com $\bullet\text{OH}$ formando o radical menos reativo $\text{CO}_3\bullet^-$, reduzindo o potencial oxidativo da solução.
Buracos (h^+)	2-propanol	15,31 μL	Atua como doador de elétrons, competindo com os sítios oxidativos e diminuindo a disponibilidade de h^+ para oxidação direta do corante.
Oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$)	Azida de sódio (NaN_3)	0,013 g	Converte o $^1\text{O}_2$ em espécies inertes, inibindo reações oxidativas dependentes dessa espécie.
Radical superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$)	Ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	0,03522 g	Reduz o $\text{O}_2\bullet^-$ a espécies menos reativas, interrompendo a rota redutiva do oxigênio molecular.

Conforme o procedimento experimental de fotodegradação, finalizada a adsorção (2 h), o material foi centrifugado (7000 rpm, 5 min) e a amostra líquida foi analisada por espectrofotometria UV-Vis para o tempo 0 min. Posteriormente, o catalisador foi ressuspenso e exposto à radiação por 120 minutos, utilizando-se a lâmpada de xenônio ou o LED azul, conforme o ensaio. Ao término da irradiação, o mesmo procedimento de centrifugação e leitura foi repetido, permitindo a avaliação do efeito inibitório de cada sequestrante sobre a degradação fotocatalítica.

Cada experimento foi conduzido de forma individual para os diferentes sequestrantes, garantindo a reprodutibilidade e a comparação direta entre as espécies ativas formadas sob distintas condições de irradiação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e a discussão serão apresentados em duas partes para facilitar a compreensão: a primeira abordará as caracterizações realizadas, enquanto a segunda será dedicada à análise da fotodegradação da Rh-6G.

5.1. Síntese e Caracterizações

Para compreender as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do material sintetizado, foram realizadas técnicas que permitiram confirmar a formação da estrutura da perovskita e avaliar os efeitos da modificação com prata nas propriedades do niobato de lítio. A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, destacando como cada técnica contribuiu para a compreensão das características fundamentais do material.

5.1.1. Síntese do LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$, sendo $x = 5\%$, 10% , 20% , 30% e 40% em mol de prata

Na literatura, há diversas metodologias para a síntese de LiNbO_3 , resultando em materiais com diferentes morfologias, tamanhos de partícula, composições, entre outras características. Entre elas, pode-se citar os métodos em estado sólido e mecanoquímico (SÁNCHEZ-DENA et al., 2020), por co-precipitação (NAVALE; SAMUEL; RAVI, 2006), Pechini (YERLIKAYA et al., 2016), solvotérmico (DRAVECZ; KOLONITS; PÉTER, 2023), hidrotérmico (TIAN et al., 2023), micro-ondas (DEON et al., 2021), sol-gel (LEAL MARCHENA et al., 2021), entre outros.

As rotas de síntese descritas nos itens 4.1 e 4.2 foram propostas por Abdalla (2022) e seguem a metodologia sol-gel. Esse método é ideal para a síntese de materiais que demandam boa homogeneidade, uma vez que, na primeira etapa, forma-se uma solução na qual os íons apresentam alta mobilidade. Durante a formação do gel, os constituintes são distribuídos uniformemente na matriz. Além disso, a temperatura de síntese é mais baixa em comparação a outros métodos, há maior controle sobre a morfologia do produto e é possível obter partículas em escala nanométrica, entre outras características favoráveis (NAVAS et al., 2021).

A síntese foi executada de forma simples, iniciando-se com o oxalato de nióbio amoniacal em meio oxidante e fortemente ácido, com H_2O_2 e HNO_3 , o que disponibilizou o nióbio para interagir com o LiNO_3 , a ser adicionado na etapa seguinte. Os materiais modificados seguem o mesmo procedimento. Após a completa dissolução dos reagentes, o ácido cítrico foi adicionado e atuou como um agente quelante, fundamental para controlar a reatividade e a distribuição dos íons metálicos em solução. Em seguida, a solução foi aquecida, onde o oxalato foi liberado na forma de CO_2 . Finalmente, a solução foi neutralizada com NH_4OH , permitindo o ancoramento dos íons citrato e a formação de um complexo bastante estável com os metais presentes.

Na proposta apresentada por Abdalla (2022), as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas: 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C. A temperatura ideal observada foi de 700 °C, não sendo verificadas mudanças significativas acima desse valor. Também foi notado que a posição do cadinho dentro do forno mufla pode resultar em leves variações na coloração do material, portanto, adotou-se o cuidado de manter sempre a mesma posição durante a calcinação. Após esse processo, o material foi lavado para eliminação de eventuais resíduos solúveis em água ou etanol.

Tabela 4. Rendimentos para a síntese do LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$, sendo $x = 5\%$, 10% , 20% , 30% e 40% em mol de prata

Material	Massa calculada (g)	Massa real (g)	Rendimento (%)
LiNbO₃	1,48	0,936	63,24%
Ag5%	0,600	0,429	71,50%
Ag10%	0,650	0,558	85,85%
Ag20%	0,751	0,695	92,54%
Ag30%	0,852	0,711	83,45%
Ag40%	0,953	0,743	77,96%

5.1.2. Espectroscopia no infravermelho

A análise de FTIR foi utilizada para investigar a formação estrutural do niobato de lítio (LiNbO_3) sintetizado e os efeitos da modificação com prata em concentrações de 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol. Os espectros fornecem informações cruciais sobre

as ligações químicas, modos vibracionais e possíveis modificações na estrutura cristalina dos materiais conforme demonstrado na Figura 14.

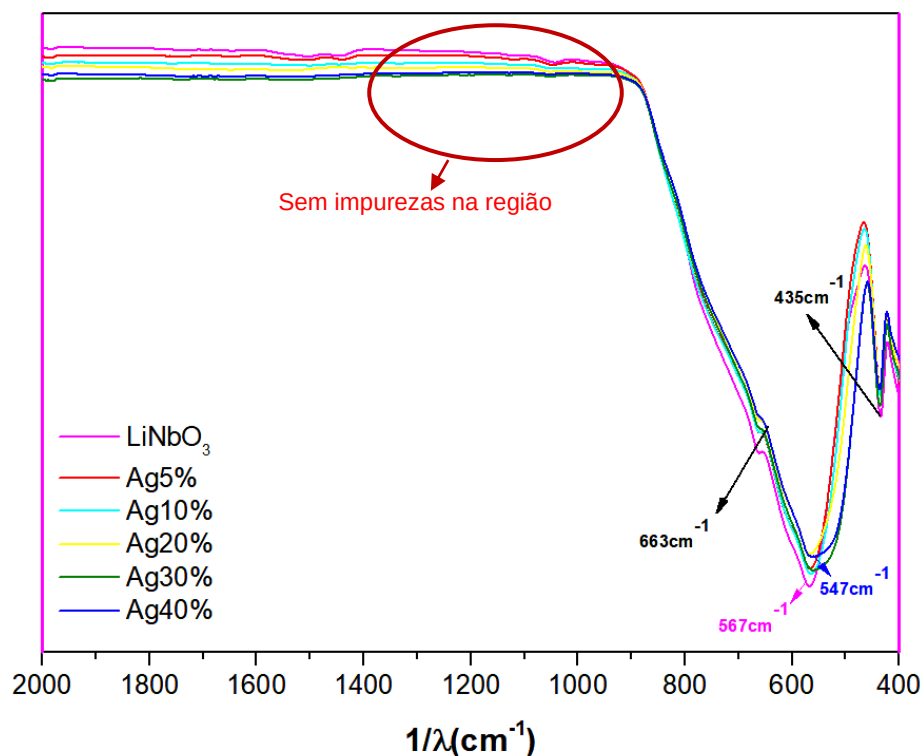


Figura 14. Espectros FTIR para LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ modificados com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata preparados por método sol-gel.

O espectro de FTIR do LiNbO_3 não modificado revelou bandas características que confirmam a formação do material. Em 567 cm^{-1} , observa-se uma banda intensa atribuída ao estiramento das ligações Nb–O, confirmando a presença do octaedro $[\text{NbO}_6]$, essencial para a estrutura da perovskita. Em 547 cm^{-1} apresenta uma banda que pode ser atribuída à ligação Ag–O. Além disso, foi identificada uma banda em torno de 425 cm^{-1} que, segundo SATYARTHI et al. (2024), pode estar relacionada à confirmação da nanocristalinidade da amostra, sendo também atribuída à vibração de deformação O–Nb–O (GUITHI et al., 2023; KHOR et al., 2023).

Sinais acima de 1000 cm^{-1} são frequentemente atribuídos a bandas características de contaminação, associadas a espécies residuais provenientes do método sol-gel, como grupos carbonatos, nitratos e moléculas de água adsorvidas na superfície do material. Tais contribuições podem ser reduzidas por tratamentos térmicos

em temperaturas mais elevadas, que favorecem a eliminação de compostos orgânicos e de algumas fases secundárias (MORALES–SAAVEDRA; CHAVIRA, 2023). No espectro obtido neste trabalho, não foram observadas bandas acima de 1000 cm^{-1} , o que indica ausência significativa dessas contaminações.

Na Figura 14, ao se analisar os espectros relacionados às modificações realizadas com prata, observam-se duas alterações perceptíveis na banda de maior intensidade em 567 cm^{-1} , atribuídas ao modo vibracional de estiramento Nb–O nos octaedros NbO_6 . Com o aumento do percentual de prata, notam-se uma redução na intensidade da banda e um deslocamento de aproximadamente 10 cm^{-1} para menores comprimentos de onda.

Essas mudanças podem estar associadas à influência da prata sobre as ligações Nb–O, resultando em vibrações de menor energia. A inserção de prata na rede cristalina pode promover distorções estruturais e a formação de defeitos, afetando os modos vibracionais do material (MAI et al., 2021). Além disso, devido à maior massa atômica da prata em comparação ao lítio, sua presença tende a reduzir a frequência vibracional das ligações, contribuindo para os deslocamentos observados.

É importante destacar que alterações na posição e intensidade dessas bandas também podem estar relacionadas à presença de vacâncias de oxigênio, defeitos cristalinos comuns em perovskitas de nióbio sintetizadas por rotas químicas. Embora essas vacâncias não gerem novas bandas no FTIR, elas podem ser inferidas indiretamente por meio de deslocamentos sutis, alargamento e diminuição de intensidade dos modos Nb–O, já que afetam o ambiente local dos átomos e a simetria dos octaedros NbO_6 (CHENG et al., 2024; SHI et al., 1988).

No presente estudo, como o material foi obtido em condições de secagem e calcinação adequadas, não foram observadas bandas adicionais acima de 1000 cm^{-1} , comumente atribuídas a impurezas como carbonatos, nitratos ou hidroxilas, reforçando que as variações observadas estão relacionadas à modificação estrutural e à possível geração de vacâncias na rede.

5.1.3. Espectroscopia na região do UV-vis

A partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis apresentados na Figura 15, observa-se que o niobato de lítio puro apresenta seu máximo de absorção

inteiramente na região do ultravioleta, em comprimentos de onda inferiores a 400 nm. Em contraste, os materiais modificados com prata exibem absorção também na região do visível, o que indica maior potencial para serem ativados sob luz solar.

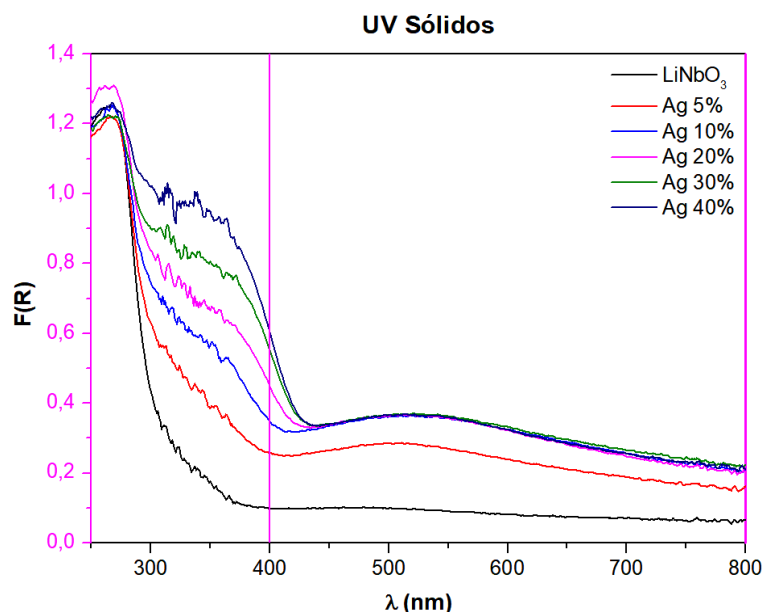


Figura 15. Espectros de absorção para as amostras LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ modificadas com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata.

Nos espectros de absorção apresentados na Figura 15, observa-se que as amostras de LiNbO_3 modificadas com prata exibem uma banda de absorção bem definida na região do visível, com máximo em torno de 520 nm. Esse comportamento indica que a modificação estrutural promoveu o surgimento de níveis eletrônicos discretos ou quase localizados dentro do *band gap* do material. Esses estados atuam como intermediários, permitindo transições eletrônicas preferenciais em uma faixa específica de energia ($\sim 2,4$ eV, correspondente a 520 nm), em vez de gerar uma redistribuição ampla da densidade eletrônica (SATYARTHI et al., 2024).

A inserção de prata em diferentes proporções também pode induzir distorções nos octaedros NbO_6 e favorecer a formação de vacâncias de oxigênio, fenômenos que alteram o ambiente local das ligações Nb–O. Essas modificações estruturais afetam seletivamente os modos eletrônicos, resultando em absorções intensificadas em regiões específicas do espectro (LI; LIU, 2024). Assim, o máximo em 520 nm pode ser interpretado como consequência direta da combinação entre a presença de prata e a reorganização eletrônica e estrutural associada (ZHANG et al., 2022).

Em síntese, a absorção localizada no visível observada nas amostras modificadas com prata não resulta de um alargamento contínuo da absorção, mas sim da criação de

transições ressonantes em energias bem definidas, relacionadas a defeitos e estados induzidos pela modificação. Esse comportamento é particularmente relevante do ponto de vista fotocatalítico, pois concentra a absorção em uma faixa do espectro solar capaz de promover excitações eletrônicas eficientes, ampliando o potencial de aplicação dos materiais sintetizados (MAMOUN et al., 2013).

Os espectros de reflectância difusa foram registrados, permitindo o cálculo do *band gap* dos materiais sintetizados (Figura 16). O coeficiente de absorção foi determinado com base na teoria de Kubelka-Munk, conforme descrito na Equação 2, em que o valor de R' é calculado a partir dos valores de R obtidos nas medidas de reflectância difusa. Com o coeficiente de absorção, o *band gap* foi determinado pela extrapolação da região linear do gráfico, seguindo o método de Tauc (JOHANNES; PINGAK; BUKIT, 2020).

Equação 2.

$$\alpha = \frac{(1-R')^{0,5}}{2 \cdot R'}, \text{ onde } R' = \frac{R}{100}$$

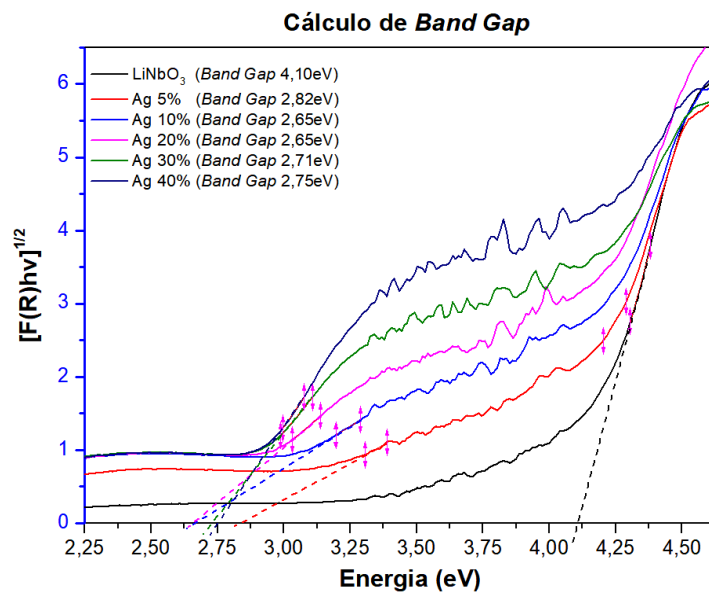


Figura 16. Cálculo do *band gap* para os materiais LiNbO₃ e Li_(1-x)Ag_(x)NbO₃ modificados com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata.

Os valores de *band gap* indireto obtidos (Tabela 5) estão em concordância com os espectros de absorção observados, evidenciando que as modificações com prata deslocam o espectro para regiões de maior comprimento de onda, e conseqüentemente, menor *band gap*.

Tabela 5. Valores de *Band gap* indireto calculado para os materiais sintetizados.

Material	Valores <i>band gap</i> (eV)
LiNbO ₃	4,10
Ag5%	2,82
Ag10%	2,65
Ag20%	2,65
Ag30%	2,71
Ag40%	2,75

5.1.4. Análise por difração de raios X (DRX)

A análise por DRX foi realizada para caracterizar a estrutura cristalina dos LiNbO₃ não modificado e modificado com prata, sintetizados pelo método sol-gel. Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões cristalográficos disponíveis, confirmando a formação das fases cristalinas desejadas.

Conforme apresentado na Figura 17, o difratograma do LiNbO₃ não modificado apresenta picos de difração específicos de uma estrutura cristalina romboédrica, confirmando a formação da fase desejada. Os picos principais foram observados em ângulos 2θ correspondentes às reflexões (hkl) específicas da estrutura romboédrica, como (012), (104), (110), entre outras (JIANG et al., 2024).

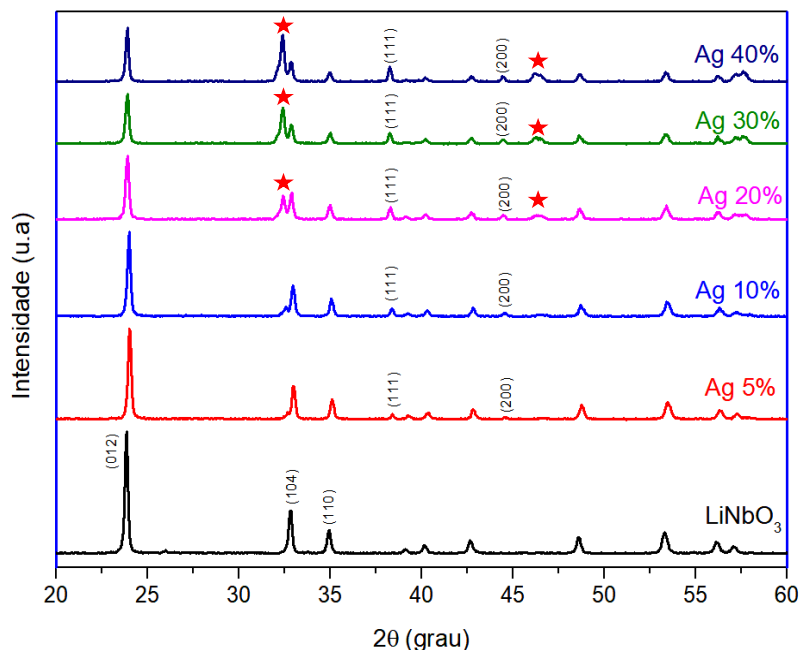


Figura 17. Difratomogramas para as amostras de LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ modificadas com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata preparadas por método sol-gel. Os picos sinalizados com estrela são referentes à formação de AgNbO_3 ortorrômbico.

Nos materiais modificados com 5 e 10% de Ag, os reflexos característicos do LiNbO_3 romboédrico permanecem evidentes, confirmando a manutenção da fase perovskita como estrutura principal. Entretanto, observa-se uma redução da intensidade relativa do pico em $\sim 23,5^\circ$ (2θ) e um sutil deslocamento nos ângulos de difração (Figura 18), efeitos que indicam uma interação da prata com a rede cristalina do LiNbO_3 . Essas alterações sugerem que a modificação com prata não apenas preserva a estrutura fundamental do material, mas também promove distorções locais e mudanças na cristalinidade, resultando em ajustes no empacotamento dos octaedros NbO_6 e em modificações na ordenação a longo da matriz (PALATNIKOV et al., 2024)

Para as composições de 20, 30 e 40% de Ag, além da manutenção da estrutura romboédrica do LiNbO_3 , aparecem reflexos adicionais não pertencentes ao padrão da matriz. Esses picos são consistentes tanto com a presença de prata metálica (Ag^0), com reflexos típicos em $\sim 38,1^\circ$ (111) e $44,3^\circ$ (200), quanto com a formação de AgNbO_3 ortorrômbico, que apresenta reflexos adicionais nas regiões de $\sim 32\text{--}33^\circ$, $\sim 46\text{--}47^\circ$ e $\sim 55\text{--}56^\circ$ (2θ) sinalizados na figura 17 com estrelas vermelhas (GAO et al., 2020). Esse resultado indica que, em teores mais elevados de modificação, parte da prata não

interage com a rede do LiNbO_3 e acaba segregando sob a forma metálica e/ou reagindo com Nb_2O_5 residual ou com a própria rede, originando AgNbO_3 como fase secundária.

Adicionalmente, observa-se uma redução gradual da intensidade relativa do pico principal ($\sim 23,5^\circ$) conforme aumenta a concentração de Ag, que pode estar associado ao aumento de AgNbO_3 . (KLUG, ALEXANDER, 1974).

Portanto, os difratogramas sugerem que três mecanismos podem estar ocorrendo simultaneamente: (i) inserção limitada de Ag na rede do LiNbO_3 , causando deslocamentos sutis e distorções estruturais; (ii) formação de prata metálica (Ag^0) detectável em reflexos bem definidos; e (iii) formação de AgNbO_3 ortorrômbo, especialmente em altas concentrações. Essa interpretação está de acordo com resultados descritos na literatura para sistemas ricos em Ag, nos quais a solubilidade da prata na rede é limitada e o excesso tende a formar fases segregadas (LI et al., 2010; AL AMIN, KOWSER, 2024).

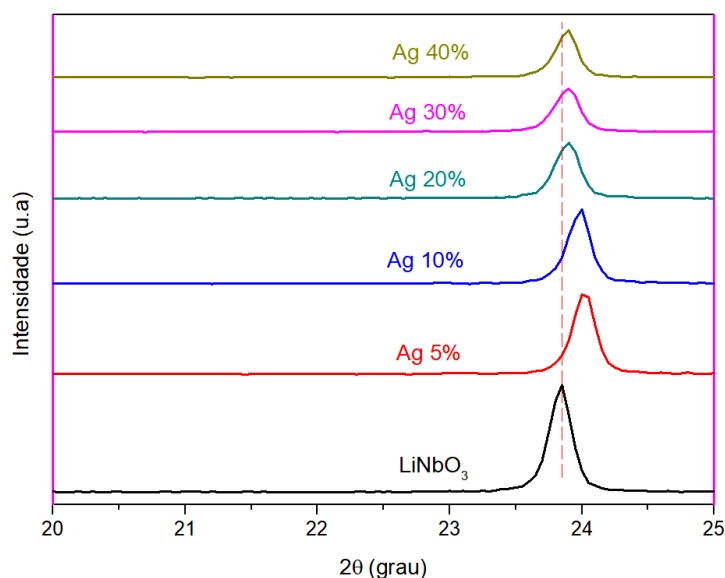


Figura 18. Ampliação do pico principal do LiNbO_3 , evidenciando o deslocamento para maiores ângulos de difração.

O tamanho médio do cristalito foi calculado utilizando a técnica de Scherrer aplicada aos picos de maior intensidade observados no difratograma, a partir da Equação 3 (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023).

Equação 3:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Onde:

- D : Tamanho médio do cristalito (em nanômetros).
- K : Fator de forma (geralmente $K=0,9$ para cristais aproximadamente esféricos).
- λ : Comprimento de onda da radiação X usada (para Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)).
- β : Largura à meia-altura (FWHM) do pico, em radianos.
- θ : Metade do ângulo de difração 2θ , em radianos.

A largura à meia altura (FWHM) deve ser extraída diretamente do difratograma e foi estimada utilizando o programa Fityk, para processamento de dados e ajuste de curvas não lineares. Desta forma, ajustaram-se os picos com uma função *pseudovoigt* conforme ilustrado na Figura 19 (WOJDYR, 2010).

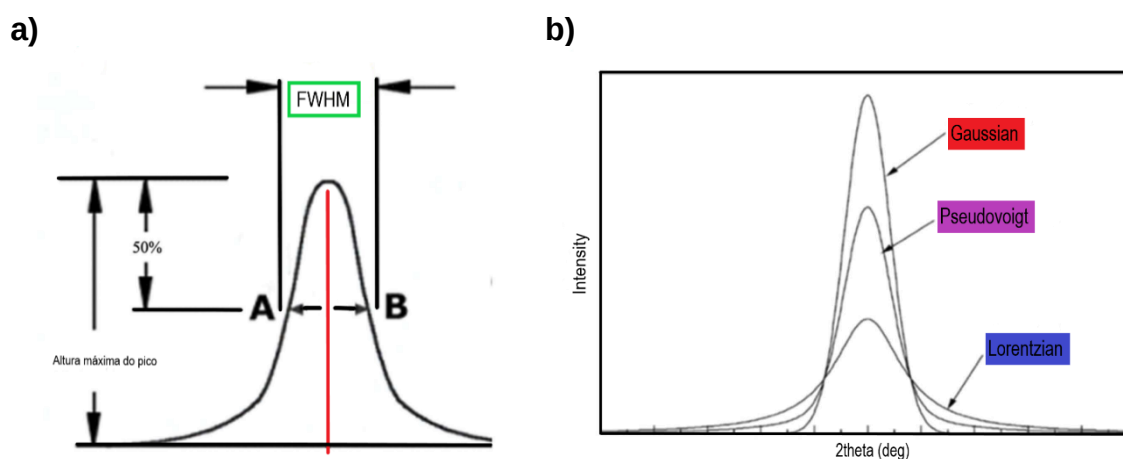


Figura 19. a) Determinação de FWHM e **b)** Aplicação de funções Gaussiana, Lorentziana e pseudovoigt. Adaptado de HASSANZADEH-TABRIZI, 2023.

Os resultados indicam que os tamanhos médios dos cristalitos permanecem consistentes entre as amostras, variando entre 69 nm e 88 nm, independentemente da modificação com prata. Isso sugere que, embora a inserção de prata modifique parâmetros estruturais, como evidenciados pelos deslocamentos nos picos de difração, ela não influencia significativamente o tamanho médio do cristalito em escala nanométrica.

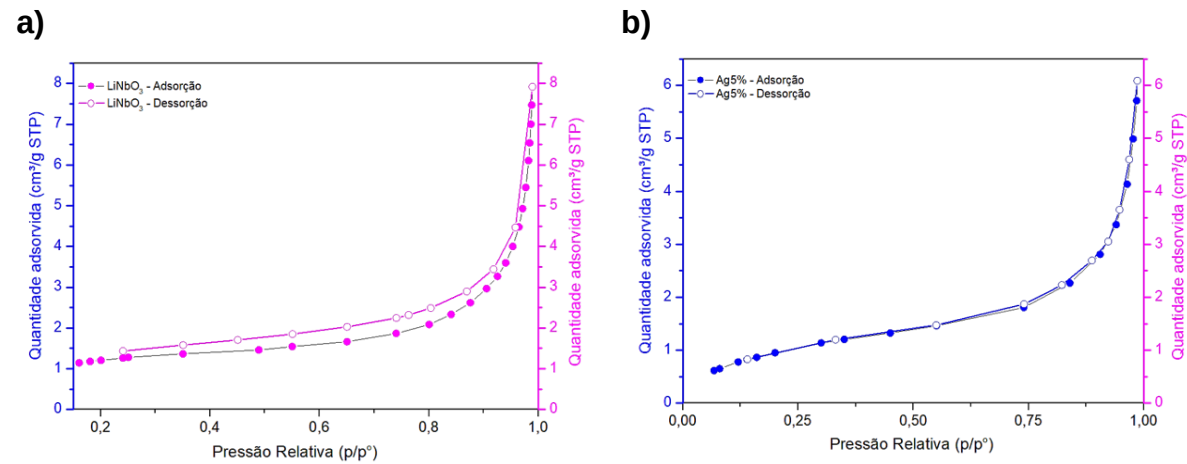
Tabela 6. Cálculo do tamanho do cristalito utilizando a equação de Scherrer.

CÁLCULO DO TAMANHO DO CRISTALITO											
EQUAÇÃO DE SCHERRER											
MATERIAIS	K (FATOR DE FORMA)	λ (nm)	$K \cdot \lambda$	β (FWHM)	β (radianos)	2θ	θ	θ (radianos)	$\cos\theta$	$\beta \cdot \cos\theta$	D (TAMANHO DO CRISTALITO) nanômetros
LiNbO3	0,9	0,154	0,1386	0,098	0,0017101	23,85	11,925	0,20809125	0,97843	0,0016732	82,8348864
Ag5	0,9	0,154	0,1386	0,098	0,0017101	24	12	0,2094	0,97816	0,0016727	82,85785427
Ag10	0,9	0,154	0,1386	0,104	0,0018148	24	12	0,2094	0,97816	0,0017752	78,07759344
Ag20	0,9	0,154	0,1386	0,1045	0,001823525	23,9	11,95	0,2085275	0,97834	0,001784	77,68964083
Ag30	0,9	0,154	0,1386	0,116	0,0020242	23,9	11,95	0,2085275	0,97834	0,0019803	69,98765058
Ag40	0,9	0,154	0,1386	0,092	0,0016054	23,9	11,95	0,2085275	0,97834	0,0015706	88,24529856

Embora a técnica de Scherrer seja amplamente utilizada, ela apresenta algumas limitações. Por exemplo, presume-se que o material seja composto por cristais homogêneos e isotrópicos. Em materiais policristalinos com tamanhos de grãos variados ou orientações preferenciais, os resultados podem não representar adequadamente o sistema como um todo. Além disso, o fator de forma adotado na equação assume que os cristais têm formato aproximadamente esférico, o que pode não refletir a realidade do material sintetizado (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023).

5.1.5 Análise BET-ASAP

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas para o LiNbO₃ e para os materiais modificados com prata (5–40%) são apresentadas na Figura 20 (a-e). Em todas as amostras observa-se um perfil característico de isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, típico de materiais mesoporosos. Esse tipo de isoterma se distingue por apresentar uma região inicial quase linear em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,3$), correspondente ao preenchimento progressivo da superfície por monocamadas e multicamadas de N₂, seguida de um aumento mais acentuado em pressões intermediárias, associado ao preenchimento dos poros capilares (JÚNIOR et al., 2025).



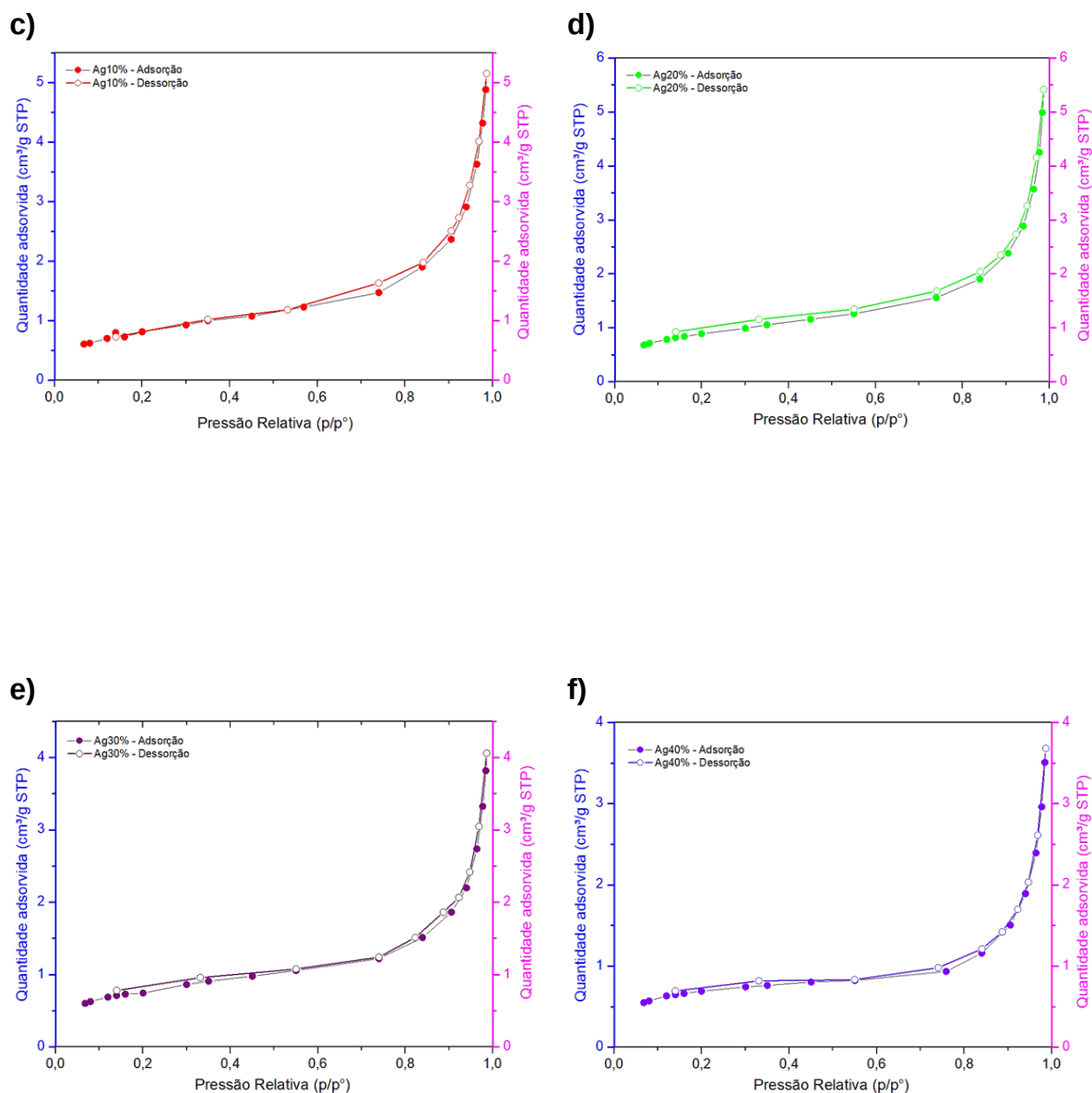


Figura 20. a) Curva de adsorção/dessorção de N₂ para LiNbO₃; b) Curva de adsorção/dessorção de N₂ para Ag5%; c) Curva de adsorção/dessorção de N₂ para Ag10%; d) Curva de adsorção/dessorção de N₂ para Ag20%; e) Curva de adsorção/dessorção de N₂ para Ag30%; e f) Curva de adsorção/dessorção de N₂ para Ag40%;

Outro aspecto relevante é a presença de uma histerese em altas pressões relativas ($P/P_0 > 0,8$). Essa característica está associada à condensação capilar em mesoporos, resultando em trajetórias distintas de adsorção e dessorção. O formato da histerese sugere que os poros presentes são predominantemente abertos e interconectados, com distribuição de tamanhos relativamente ampla, o que é comum em óxidos obtidos por rotas sol-gel ou métodos similares (SCHLUMBERGER et al., 2021).

Os valores de área superficial específica calculados pelo método BET mostram diferenças entre as amostras. O LiNbO_3 puro apresentou $4,52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto os materiais modificados com prata exibiram valores entre $3,83$ e $2,50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, evidenciando uma tendência geral de redução à medida que aumenta a proporção de prata (tabela 7). Essa diminuição pode estar relacionada a efeitos de bloqueio parcial de poros ou à aglomeração de partículas induzida pela presença de prata, que restringe a acessibilidade do N_2 às superfícies internas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Tabela 7. Dados de área de superfície BET, volume e tamanho do poro do material LiNbO_3 e seus derivados modificados com prata (5-40% em mol).

Fotocatalisador	Área de Superfície BET (m^2/g)	Volume do Poro (cm^3/g)	Tamanho Médio do Poro (nm)
LiNbO₃	4.3163	0,010117	9,38
Ag5%	3.8339	0,008836	9,22
Ag10%	2.9762	0,007549	10,15
Ag20%	3.2590	0,007716	9,47
Ag30%	2.6966	0,005905	8,76
Ag40%	2.5009	0,005423	8,67

Além da área superficial, os diâmetros médios de poro calculados para as amostras reforçam o caráter mesoporoso dos materiais (tabela 7). Esses valores, correspondentes a $8,6$ – $10,1 \text{ nm}$, situam-se dentro da faixa de mesoporos (2 – 50 nm) estabelecida pela IUPAC (THOMMES et al., 2015), confirmando que a modificação com prata não comprometeu a natureza mesoporosa do LiNbO_3 .

5.1.6 Análise por MEV-EDS

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram utilizadas para avaliar a morfologia e a composição superficial das amostras de LiNbO_3 puro e LiNbO_3 modificadas com prata (5–40 % em mol).

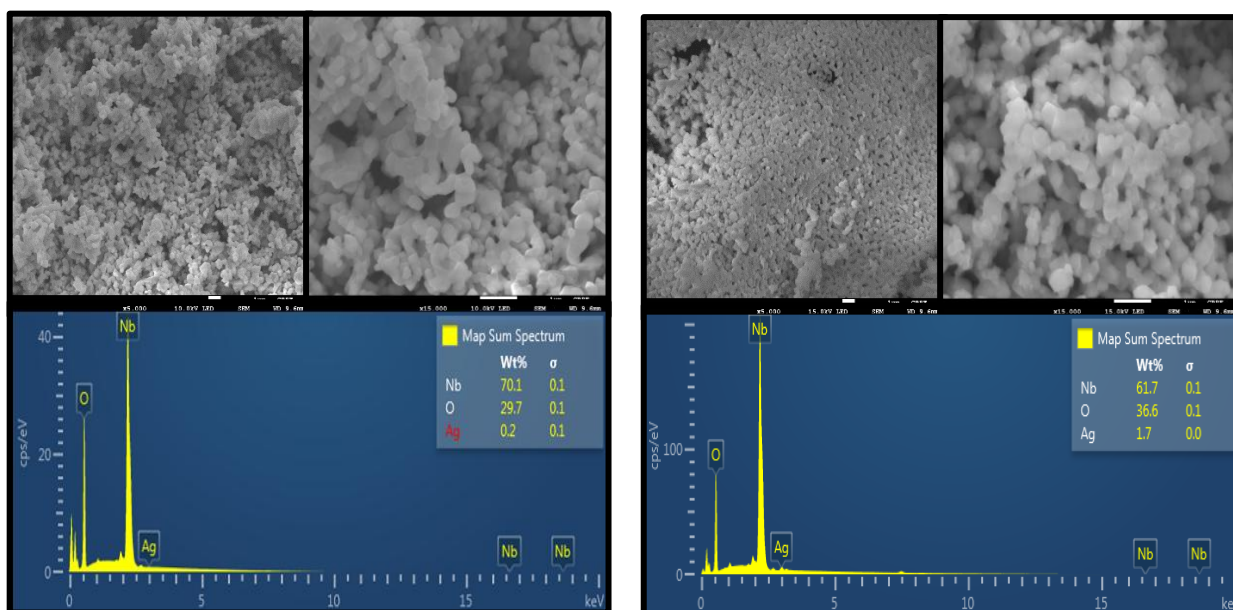
O LiNbO_3 apresentou partículas irregulares e aglomeradas, com superfície homogênea e textura fina, padrão típico de materiais sintetizados pela rota sol–gel, resultado semelhante ao observado por Lo Presti et al. (2024) em filmes finos de LiNbO_3 .

obtidos por spin-coating. O EDS indicou a presença predominante de nióbio e oxigênio, sem detecção de lítio, elemento de baixo número atômico e, portanto, abaixo do limite de detecção da técnica, conforme apresentado na figura 21 (a).

Nas amostras modificadas com 5 % e 10 % de Ag, observou-se o surgimento do pico característico de prata no EDS (Figura 21 (b) e (C)), confirmando sua presença no material. Pequenas variações nas intensidades relativas de Nb e O podem estar associadas à substituição parcial de Li^+ por Ag^+ e à consequente formação de vacâncias de oxigênio, fenômeno comum em óxidos metálicos modificados (NIU et al., 2024; XIAO et al., 2018).

Com teores intermediários e altos de prata (20–40 %), as micrografias mostraram agregados mais densos e compactos, enquanto o EDS indicou aumento do teor de prata (Ag) e redução relativa do teor de Oxigênio (Figura 21 (d-f). Essa redução pode estar relacionada tanto à formação de fases secundárias, como AgNbO_3 , quanto à presença de Ag metálica (Ag^0) sobre a superfície. Esse comportamento é coerente com observações feitas por Mazkad et al. (2024), que reportaram por SEM/EDS a presença de prata sobre LiNbO_3 em fotocatalisadores Ag@LiNbO_3 , e com os estudos de Gao et al. (2020) sobre AgNbO_3 .

b



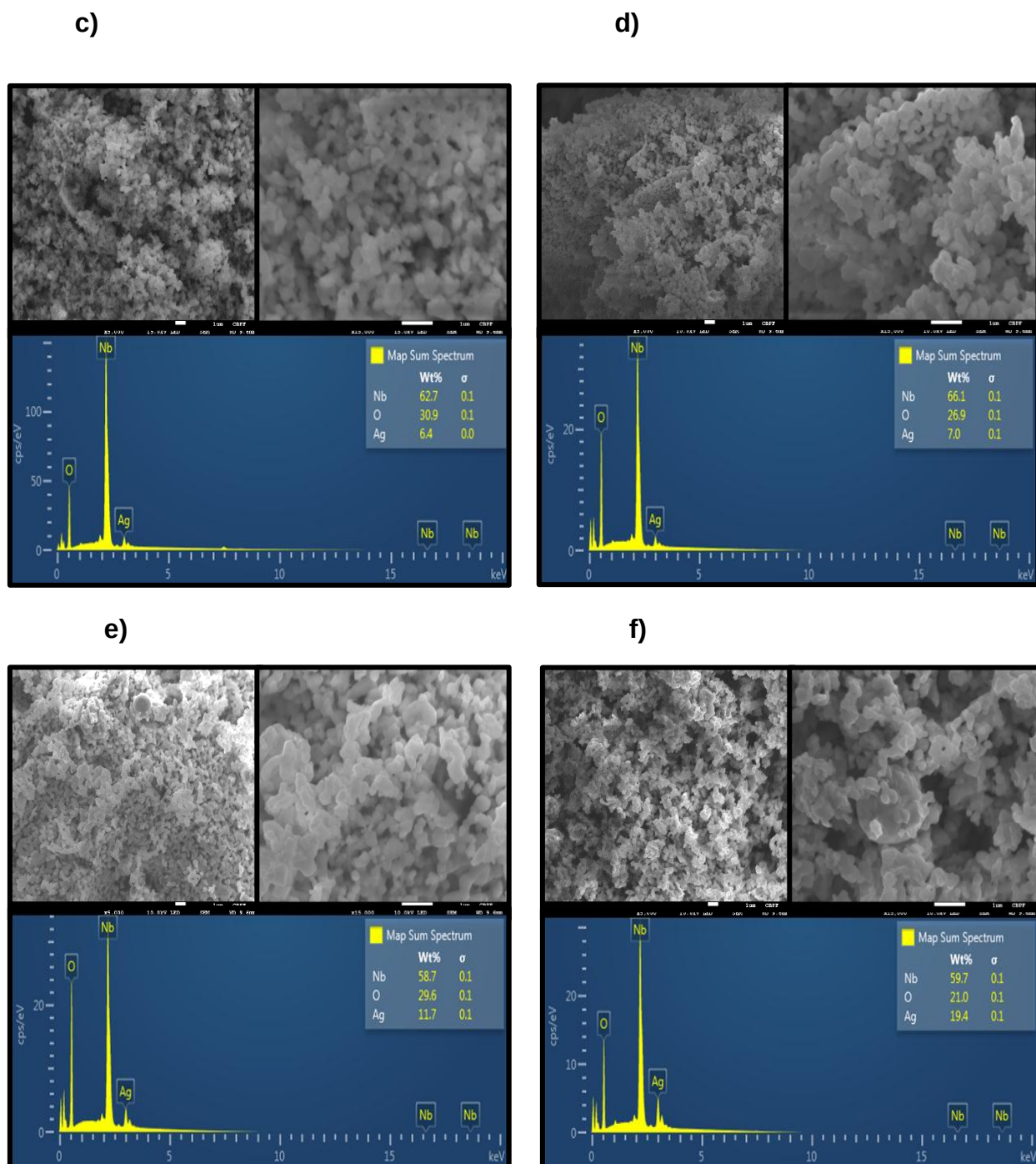


Figura 21. Análise de MEV – EDS: **a)** LiNbO_3 puro, **b)** $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ onde $x= 5\%$
c) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ onde $x= 10\%$, **d)** $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ onde $x= 20\%$, **e)** $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ onde $x= 30\%$, e
F) $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ onde $x= 40\%$

A redução do sinal de oxigênio também pode ter origem instrumental, uma vez que a elevada densidade eletrônica da prata atenua as linhas de baixa energia ($\text{O K}\alpha \approx 0,525$ keV), levando à sub-quantificação de Oxigênio no EDS. Esse efeito é amplamente documentado em manuais e guias técnicos de microanálise eletrônica (GOLDSTEIN et al., 2018).

De modo geral, as análises MEV–EDS indicam que a modificação com prata altera a microestrutura superficial e a composição detectável do LiNbO_3 , favorecendo a formação de interfaces Ag/LiNbO_3 e possíveis domínios de AgNbO_3 , além de indicar a segregação de Ag^0 em teores mais elevados — efeitos estruturais relevantes para o desempenho fotocatalítico discutido em seções posteriores.

5.2. Fotodegradação da Rh-6G

A Rh-6G possui o espectro de absorção como apresentado na Figura 22a, com o máximo de absorção em 526 nm, sendo este o comprimento de onda utilizado para a realização da curva de calibração (Figura 22b) que foi utilizada para determinar o coeficiente de absorvidade molar no seu máximo, estimado em aproximadamente $79.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A curva foi realizada com concentrações variando de 1 em 1 mg L^{-1} , com o objetivo de verificar até que ponto a relação entre concentração e absorbância manteria a linearidade, conforme a lei de Lambert-Beer. A linearidade foi observada até a concentração de 11 mg L^{-1} . Assim, optou-se por utilizar uma solução de Rh-6G a 10 mg L^{-1} nos experimentos subsequentes.

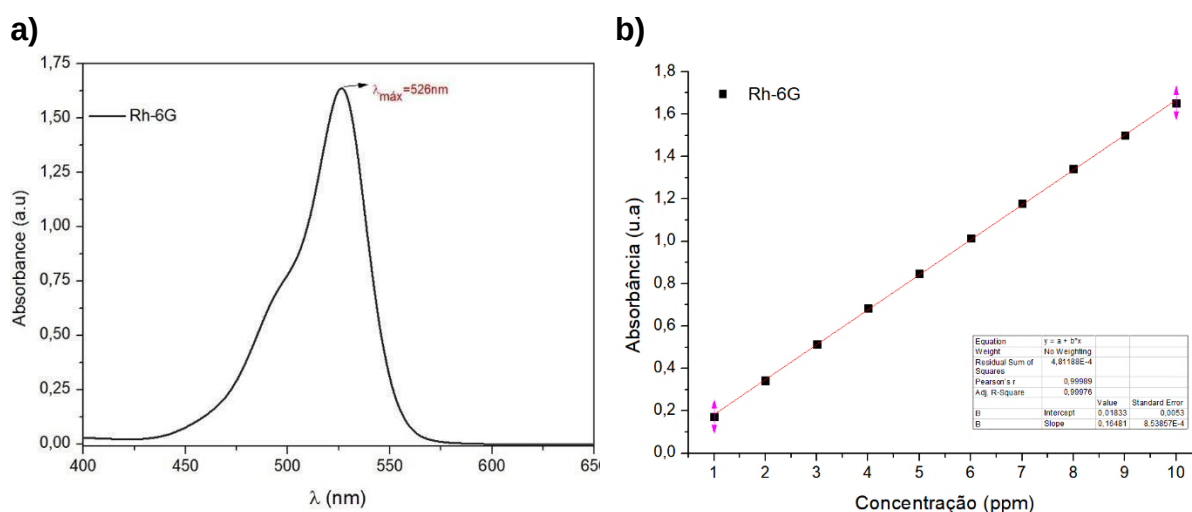


Figura 22. a) Espectro de absorção para Rh-6G (10 mg L^{-1}) e **b)** Curva de calibração para Rh-6G.

Posteriormente, foram realizados testes de adsorção no escuro, sob agitação constante, utilizando amostras de LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ modificadas com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata. O objetivo foi determinar o tempo necessário para que as amostras atingissem o equilíbrio de adsorção/dessorção. Os testes foram realizados utilizando 4 mg dos catalisadores em 4 mL de solução de Rh-6G (10 mg L^{-1}).

Inicialmente, o experimento foi conduzido com 1 hora de adsorção no escuro. Após a primeira análise, observou-se que o niobato de lítio apresentou maior capacidade de adsorção em comparação com as demais amostras. Desta forma, avaliou-se o tempo necessário para o equilíbrio adsorptivo do LiNbO_3 , com a análise de alíquotas a cada 15 minutos, determinando assim a necessidade mínima de 2 horas para o equilíbrio, conforme apresentado na Figura 23.

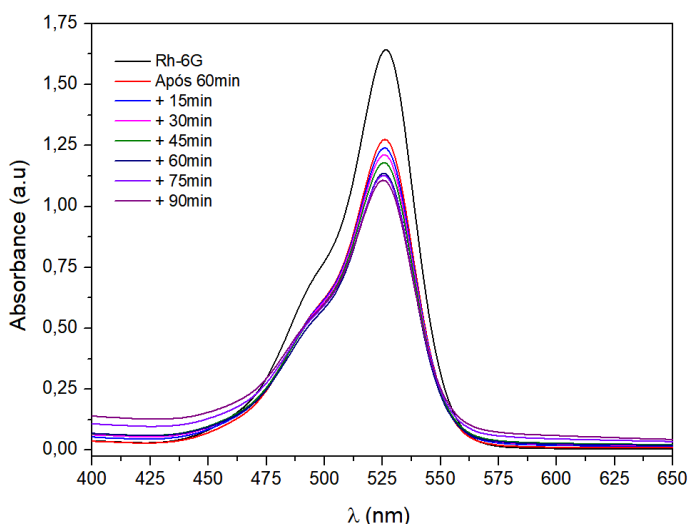


Figura 23. Espectro de absorção para Rh-6G por 2h30min de adsorção no escuro, empregando LiNbO_3 .

Observou-se que, em regra, à medida que a quantidade de prata na estrutura aumenta, a capacidade adsorptiva do material é reduzida. Os percentuais de adsorção encontrados foram (Figura 24): 36,96% para o LiNbO_3 , 38,87% para o material modificado com 5% de prata, 18,70% para o material modificado com 10% de prata, 18,60% para o material modificado com 20% de prata, 15,28% para o material modificado com 30% de prata e 14,11% para o material modificado com 40% de prata.

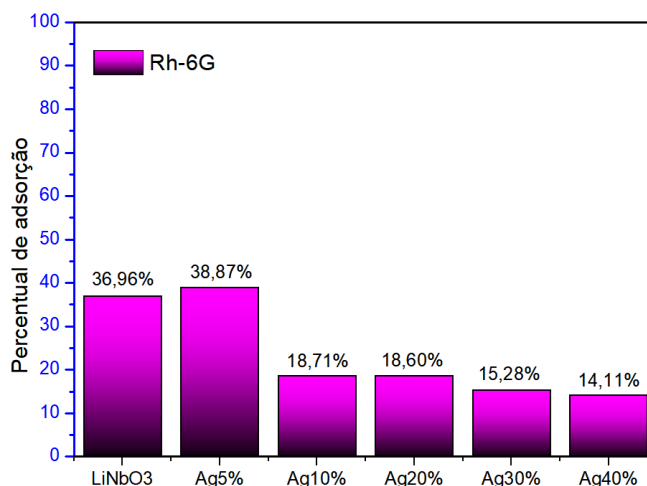


Figura 24. Capacidade adsortiva dos fotocatalisadores após 2 horas de adsorção de Rh-6G no escuro.

Esses resultados podem fornecer indícios sobre o mecanismo de fotodegradação da Rh-6G. Com base nos percentuais de adsorção, a degradação parece seguir um mecanismo indireto, em que a fotodegradação ocorre mediante a geração de espécies reativas de oxigênio em solução. O que difere do mecanismo direto onde a Rh-6G adsorvida na superfície do fotocatalisador é oxidada principalmente por buracos fotogerados ou por elétrons/fótons diretamente acoplados ao corante, sem intermediação predominante de espécies reativas de oxigênio em solução. Os ensaios catalíticos a serem apresentados na seção 5.2.1., realizados na presença de EDTA, 2-propanol, AgNO₃ e benzoquinona, que são empregados como sequestrantes de buracos, radicais hidroxila, elétrons e radicais superóxidos, respectivamente, visaram comprovar o envolvimento destas espécies na fotodegradação de Rh-6G. (CHIU et al., 2019).

Para confirmar se o que ocorria com o material no escuro era realmente adsorção e não catálise, ou seja, a degradação da Rh-6G na superfície do catalisador, mesmo na ausência de luz, o material permaneceu em agitação constante no escuro por um período, seguido de filtração a vácuo, com o resíduo sólido resultante sendo então seco em estufa a 50 °C por 1 dia. Após o período de secagem, realizou-se a análise por UV de sólidos, que evidenciou a presença da banda específica da Rh-6G adsorvida no material. Na Figura 25, observa-se que o LiNbO₃ puro apresenta absorção inteiramente na região do UV, sendo inicialmente um pó completamente branco. Após o período de adsorção, o material adquiriu uma coloração rosada, confirmando a adsorção da Rh-6G na sua superfície.

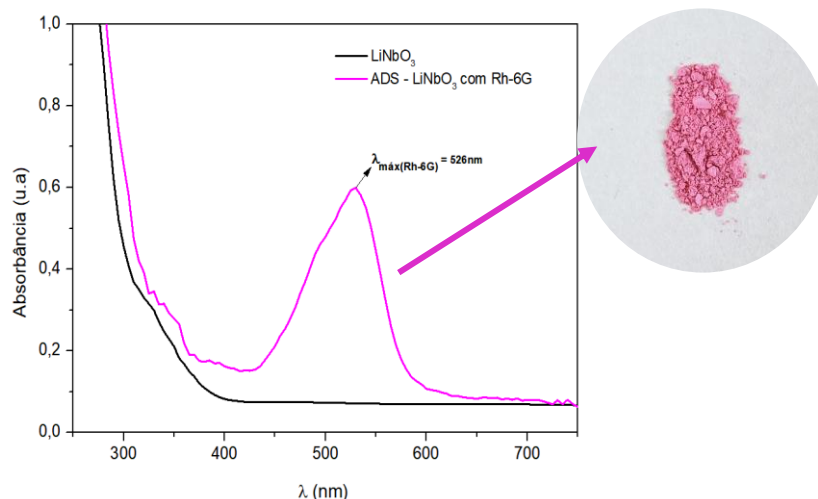


Figura 25. Espectros na região do UV de sólidos do LiNbO_3 antes e depois de 1h30 de adsorção com a Rh-6G.

Após o período de adsorção, as amostras foram irradiadas com lâmpada de xenônio de 300 W dotada de filtro de corte de 400 nm, por 120 minutos. A cada 15 minutos, a mistura era centrifugada, e a absorbância do sobrenadante era analisada. Em seguida, o catalisador era ressuspenso no sobrenadante e retornava à exposição à luz por mais 15 minutos.

A cinética de degradação fotocatalítica da Rodamina 6G (Rh-6G) foi investigada utilizando o LiNbO_3 e os materiais $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ modificados com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata como fotocatalisadores. Todos os materiais foram testados sob irradiação com lâmpada de xenônio de 300 W. Adicionalmente, apenas os materiais modificados com prata foram testados sob irradiação com LED azul de 10W, com emissão centrada em 440 nm, uma vez que nem o LiNbO_3 nem a Rh-6G absorvem neste comprimento de onda (Tabela 8). As tabelas 9 e 10 mostram o comportamento da fotólise da Rh-6G na ausência de catalisador, que resultou em baixa taxa de degradação, aproximadamente 5% sob luz de xenônio e 11% sob LED azul, valores que foram considerados como referência e descontados nas análises com os fotocatalisadores. Esses resultados confirmam que, na ausência do semicondutor, o processo de degradação da Rh-6G é limitado, evidenciando a importância da presença do catalisador para a geração de espécies reativas e aumento da eficiência fotocatalítica.

Tabela 8: Percentuais de fotodegradação de Rh-6G após 120 min de irradiação, empregando os fotocatalisadores LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ modificados com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata.

<i>Material</i>	Lâmpada de xenônio 300 W (%)	LED Azul 10 W (%)
<i>LiNbO₃</i>	48,87	--
<i>Ag5%</i>	26,00	37,28
<i>Ag10%</i>	47,88	46,52
<i>Ag20%</i>	58,47	81,39
<i>Ag30%</i>	68,70	86,86
<i>Ag40%</i>	71,47	83,70

Na figura 26a e 26b observa-se a cinética (C/C_0 x tempo) de fotodegradação da Rh-6G na presença dos fotocatalisadores LiNbO_3 e $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ modificados com 5%, 10%, 20%, 30% e 40% em mol de prata na lâmpada de xenônio 300W e LED azul 10W, à exceção de LiNbO_3 , respectivamente, apresentando maior degradação dos materiais com 30% e 40% em mol de prata, condizente com a maior reatividade do material em decorrência de menores valor de *band gap* obtidos.

Tabela 9. Fotólise da Rh-6G por 120 min utilizando lâmpada de xenônio 300W

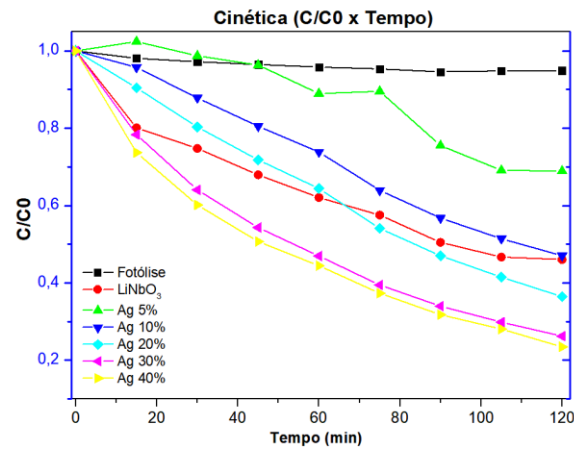
Tempo	Absorbâncias	Concentração	C/C_0	$\ln(C/C_0)$	Percentual de degradação
0	1,65	10,01152843	1,0000	0,0000	0
15	1,618	9,817365451	0,980606	-0,0196	1,939393939
30	1,604	9,732419149	0,972121	-0,0283	2,787878788
45	1,592	9,659608033	0,9648	-0,0358	3,515151515
60	1,581	9,592864511	0,958182	-0,0427	4,181818182
75	1,573	9,544323767	0,953333	-0,0478	4,666666667
90	1,561	9,471512651	0,9461	-0,0554	5,393939394
105	1,565	9,495783023	0,948485	-0,0529	5,151515152
120	1,566	9,501850616	0,949091	-0,0523	5,090909091
Fotólise					

Tabela 10. Fotólise da Rh-6G por 120 min utilizando LED azul 10W

Tempo	Absorbâncias	Concentração	C/C0	ln(C/C0)	Percentual de degradação
0	1,719	10,43019234	1,0000	0,0000	0
15	1,689	10,24816455	0,982548	-0,0176	1,745200698
30	1,676	10,16928584	0,974985	-0,0253	2,501454334
45	1,649	10,00546083	0,9593	-0,0416	4,072134962
60	1,618	9,817365451	0,941245	-0,0606	5,875509017
75	1,584	9,61106729	0,921466	-0,0818	7,853403141
90	1,567	9,507918209	0,9116	-0,0926	8,842350204
105	1,545	9,374431163	0,898778	-0,1067	10,12216405
120	1,528	9,271282082	0,888889	-0,1178	11,11111111

Fotólise

a) Lâmpada de xenônio 300W



b) LED Azul 10W

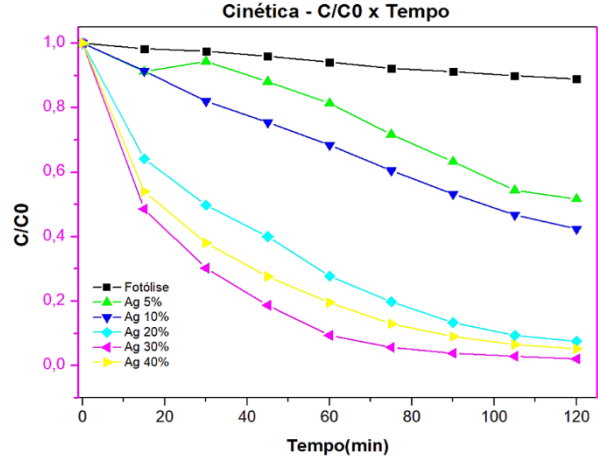


Figura 26. a) Curva cinética para a fotodegradação de Rh-6G (C/C_0) em função do tempo de irradiação utilizando lâmpada de xenônio 300W, **b)** Curva cinética para a fotodegradação de Rh-6G (C/C_0) em função do tempo de irradiação utilizando LED azul 10W.

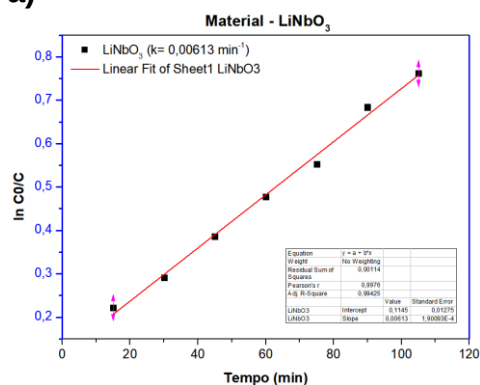
A Figura 27a–e, referente à irradiação com lâmpada de xenônio (300 W), apresenta as curvas linearizadas da cinética de fotodegradação da Rodamina 6G, ajustadas ao modelo de pseudo-primeira ordem, de acordo com a equação de Langmuir–Hinshelwood, amplamente utilizada para descrever a degradação de poluentes orgânicos em sistemas fotocatalíticos heterogêneos (YUSUFF et al., 2024). As constantes de velocidade (k) determinadas foram apresentadas na Tabela 11. Nota-se um incremento gradativo da constante cinética com o aumento do teor de prata, evidenciando a influência positiva da modificação sobre a separação das cargas fotogeradas e o aproveitamento da luz visível.

Tabela 11: Dados de constante de velocidade (k) para a fotodegradação de poluentes orgânicos em LiNbO_3 puro e modificado com prata, sob irradiação com lâmpada de xenônio (300W).

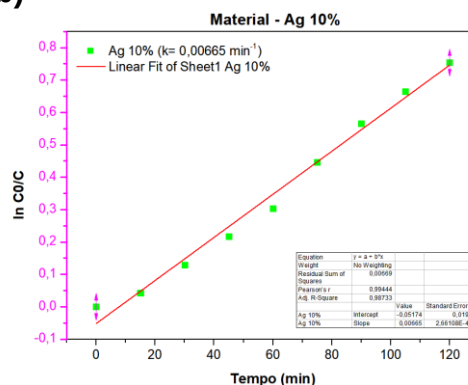
Fotocatalisador	k (min^{-1})
LiNbO_3	0,00613
10% Ag	0,00665
20% Ag	0,00859
30% Ag	0,01093
40% Ag	0,01143

A proximidade entre as constantes de velocidade de fotodegradação para os materiais com 30% e 40% de prata sugere que o sistema atinge um ponto de saturação na atividade fotocatalítica, onde o aumento adicional de prata não promove ganhos significativos na taxa de reação, possivelmente devido ao sombreamento das partículas ativas ou à recombinação excessiva entre elétron e lacuna (MAJEED et al., 2022).

a)



b)



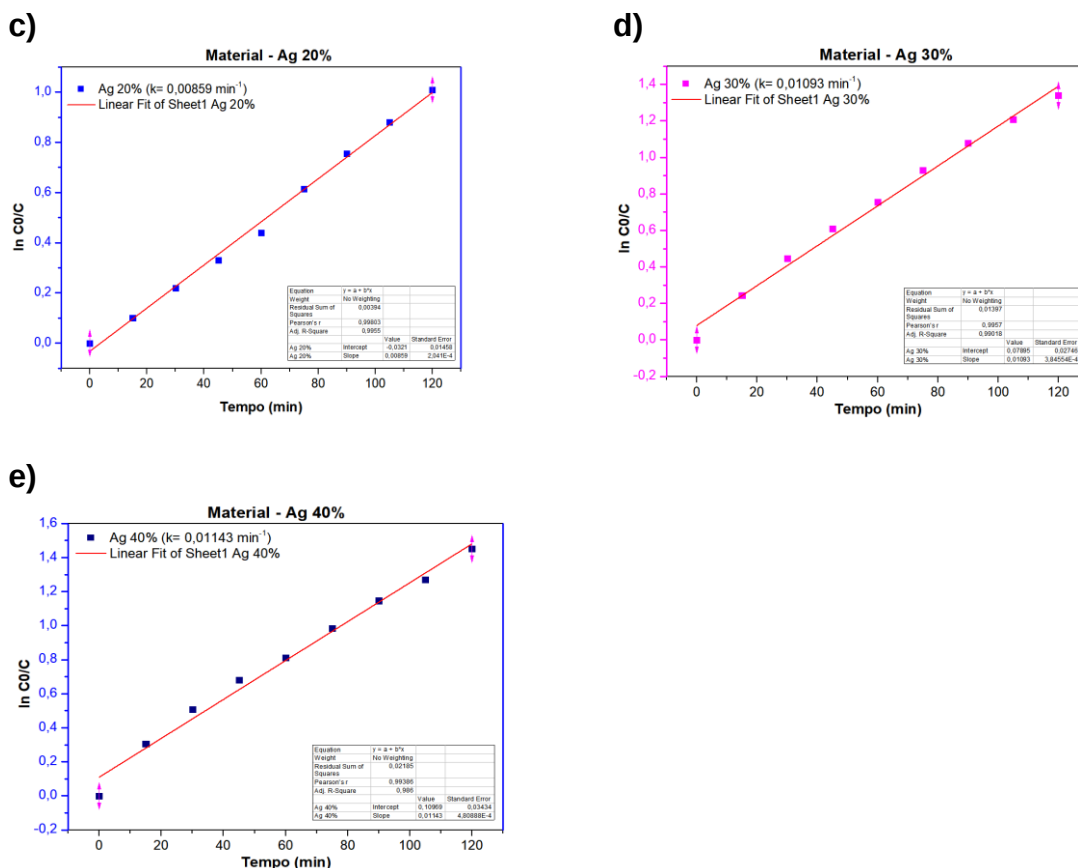


Figura 27. Cinéticas de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação da Rodamina 6G (Rh-6G) sob irradiação com lâmpada de xenônio (300 W): a) LiNbO_3 ; b) $\text{Li}(1-x)\text{Ag}(x)\text{NbO}_3$ com 10 % Ag; c) 20 % Ag; d) 30 % Ag; e) 40 % Ag.

Sob irradiação com LED azul 10W (Figura 28 a-f), as curvas cinéticas apresentaram comportamento distinto em relação à lâmpada de xenônio (Figura 27 a–e). As constantes de velocidade (k) foram determinadas para os materiais conforme tabela 12. Observa-se um aumento expressivo na taxa de degradação até o teor de 30 % de prata, o que indica que a modificação promoveu melhor aproveitamento da luz visível e maior eficiência na separação de cargas fotoinduzidas, resultando em maior geração de espécies oxidantes como $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2\cdot^-$.

Tabela 12: Dados de constante de velocidade (k) para a fotodegradação de poluentes orgânicos em LiNbO_3 modificado com prata, sob irradiação com LED azul (10W).

Amostra	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Ag5%	0,00738

Ag10%	0,00726
Ag20%	0,02165
Ag30%	0,03644
Ag40%	0,02378

A leve redução na constante cinética do material com 40 % de prata sugere a ocorrência de efeitos de sombreamento e a recombinação de portadores de carga, fenômenos comuns em materiais com excesso de fase metálica, nos quais a elevada densidade superficial de prata pode reduzir a área ativa exposta e dificultar a transferência eletrônica (MAJEED et al., 2022). A alta eficiência observada para o material com 30 % de prata pode estar associada ao equilíbrio ideal entre a modificação estrutural e a disponibilidade de estados eletrônicos induzidos pela prata, o que favorece um processo fotocatalítico mais eficiente e estável (YUSUFF et al., 2024).

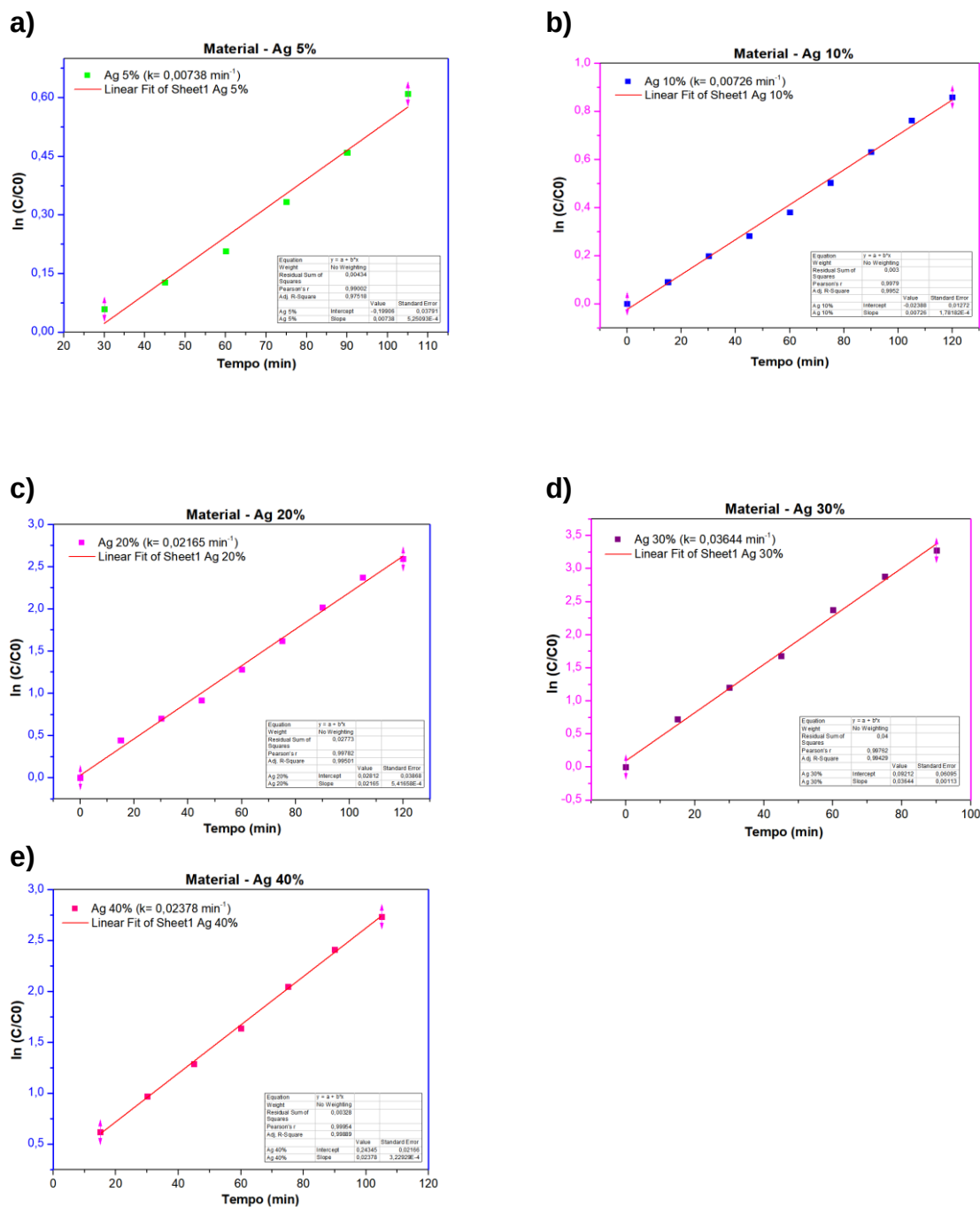


Figura 28. Cinéticas de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação da Rodamina 6G (Rh-6G) sob irradiação com LED azul (10W): **a)** $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ag}_{(x)}\text{NbO}_3$ com Ag5%; **b)** Ag10%; **c)** Ag20%; **d)** Ag30%; e **e)** Ag40%.

É importante salientar o fato de que o LiNbO_3 , com um *band gap* de aproximadamente 4,0 eV, mostrou ser reativo quando irradiado com a lâmpada de 300W. Entretanto, não podemos deixar de considerar que os corantes podem agir como fotossensibilizadores, quando irradiados dentro de sua região de absorção (HIRAKAWA; ITO, 2015). Assim, mesmo que LiNbO_3 não seja irradiado diretamente, a Rodamina o

está, podendo assim haver um mecanismo de fotossensibilização, o qual resulta em um processo de fotodegradação direta, conforme podemos observar na figura 29. Esta figura mostra uma comparação entre o mecanismo direto e um mecanismo indireto, no qual a fotodegradação é iniciada partir do semicondutor (WALTER et al., 2023). Esse mesmo mecanismo pode ocorrer simultaneamente à fotodegradação catalisada pelos materiais modificados com prata.

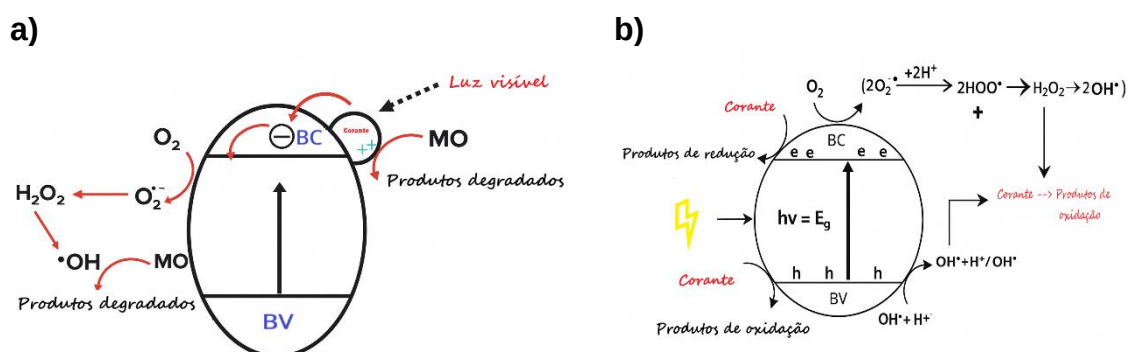


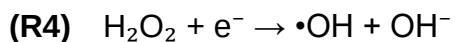
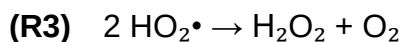
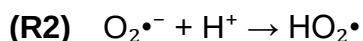
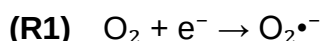
Figura 29. a) Esquema de mecanismo de fotodegradação direto, e b) Esquema de mecanismo de fotodegradação indireto. (adaptado de AJMAL et al., 2014)

5.2.1. Sequestrantes de espécies reativas de oxigênio (EROs)

Os experimentos efetuados com sequestrantes apresentados na figura 30 (a-c) mostraram de forma clara que a espécie determinante na fotodegradação da Rh6G foi o radical superóxido ($O_2 \cdot^-$). A adição de ácido ascórbico, que atua como sequestrante dessa espécie, levou à forte redução ou completa inibição da degradação, tanto sob irradiação de lâmpada de xenônio quanto sob LED azul, evidenciando que esta é a principal via envolvida no processo fotocatalítico. O uso de azida de sódio (NaN_3) — sequestrante de oxigênio singlete (1O_2) — resultou em uma degradação muito superior aos demais em lâmpada de xenônio 300W, e no LED Azul esteve entre os sequestrantes que não inibem a degradação, isso porque, de acordo com a literatura, o ânion azida (N_3^-) pode reagir com o radical hidroxila para formar um radical azida ($N_3 \cdot$), altamente reativo, o que pode explicar o aumento do processo de fotodegradação da Rodamina 6G em

presença deste inibidor, portanto devido à alta reatividade dos radicais azida e hidroxila é difícil confirmar a contribuição do oxigênio singlete com N_3^- (ZELIĆ et al., 2022; SCHNEIDER et al., 2020; HUANG et al., 2012).

O $NaHCO_3$, sequestrante de radical hidroxila ($\bullet OH$), apresentou papel secundário assim como 2-propanol que é sequestrante de buraco (h^+), resultando em leve diminuição na eficiência fotocatalítica. Em sistemas desse tipo, a geração e o consumo do radical superóxido seguem uma sequência bem estabelecida, conforme reações abaixo (R1-R5) (NOSAKA; NOSAKA, 2017; HOFFMANN et al., 1995).

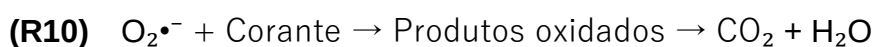
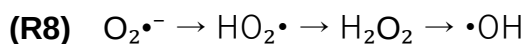
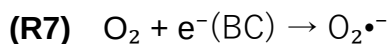


Assim, $O_2^{\bullet -}$ desencadeia uma série de reações oxidativas que resultam na degradação do corante. O radical superóxido ataca a molécula de Rh-6G através de reações de adição ao anel xantênico e de abstração de hidrogênio, gerando intermediários instáveis que se convertem em peróxidos e, finalmente, em CO_2 e H_2O (HENDERSON, 2011).

Sob irradiação com LED azul, esse comportamento torna-se ainda mais evidente. O material Ag30% apresentou eficiência de fotodegradação de 97,97% (fotocatálise + fotólise), que foi totalmente inibida com a adição de ácido ascórbico, confirmando que o processo é dominado pela via do radical superóxido. Em contrapartida, a adição de $NaHCO_3$ praticamente não alterou o desempenho, mostrando que o radical hidroxila não contribui para o processo fotocatalítico.

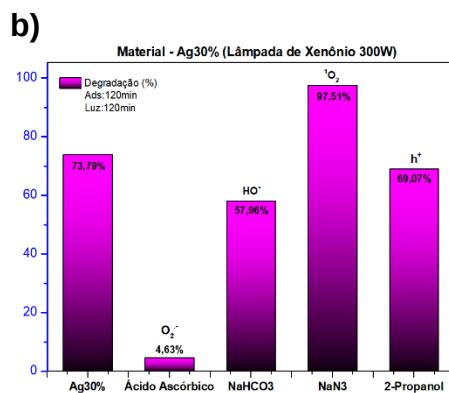
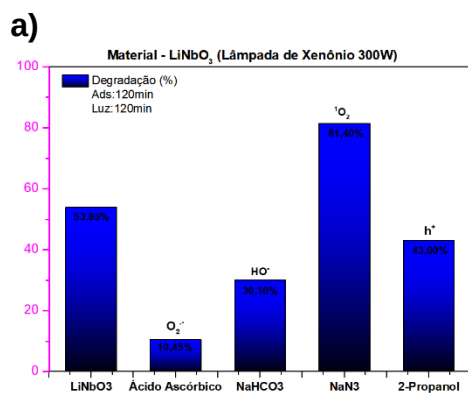
Esse resultado é explicado pelo efeito da prata (Ag^0/Ag^+), que atua como centro de captura e transferência de elétrons, suprimindo a recombinação e^-/h^+ e favorecendo a redução do oxigênio molecular adsorvido (GAO et al., 2020). Sob luz azul, a excitação ocorre predominantemente em torno da região visível ($\lambda \approx 440 \text{ nm}$), o que estimula

fortemente os elétrons da banda de condução (BC) do semiconductor modificado, promovendo as seguintes etapas mecánísticas (R6-R10):



Nessas condições, a rota redutiva via $\text{O}_2^{\bullet-}$ é dominante, e a rota oxidativa via $\bullet\text{OH}$ tem papel coadjuvante, consistente com o pequeno efeito observado com o sequestrante de hidroxilas. O $^1\text{O}_2$, por sua vez, não participa significativamente, indicando que o processo de transferência de energia não está operando de maneira eficiente para a geração dessa espécie.

Em contrapartida, sob lâmpada de xenônio, o espectro de emissão mais amplo promove tanto excitações diretas na estrutura do semiconductor quanto processos de oxidação de superfície mediados por h^+ e $\bullet\text{OH}$, resultando em uma contribuição um pouco mais equilibrada entre as vias oxidativa e redutiva. Mesmo assim, a via $\text{O}_2^{\bullet-}$ permanece majoritária em ambos os materiais.



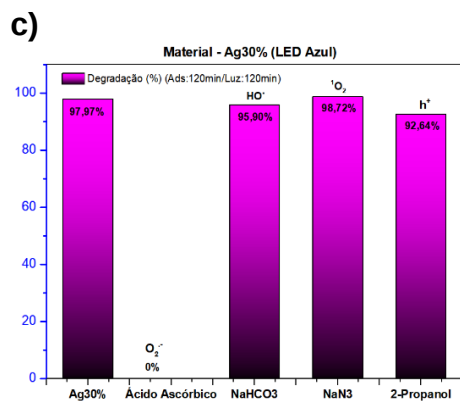


Figura 30. a) Testes com sequestrantes de EROS com o material LiNbO₃, sob irradiação na lâmpada de xenônio; **b)** Testes com sequestrantes de EROS com o material Ag30%, sob irradiação na lâmpada de xenônio; e **c)** Testes com sequestrantes de EROS com o material Ag30%, sob irradiação no LED Azul.

6. CONCLUSÕES

A síntese via método sol-gel de LiNbO_3 modificado com prata demonstrou ser eficaz, mantendo a estrutura da perovskita intacta. Todos os materiais preservaram a estabilidade estrutural, confirmando que a incorporação de prata não compromete a matriz do material.

A modificação com prata promoveu alterações significativas nas propriedades ópticas. A espectroscopia UV-Vis evidenciou redução do *band gap* de 4,10 eV para o LiNbO_3 até 2,65-2,82 eV para os materiais modificados, possibilitando absorção na região do visível e uma melhor separação de cargas.

A atividade fotocatalítica dos materiais modificados com prata apresentou eficiência progressiva de degradação, com os maiores desempenhos alcançados em Ag30% e Ag40%, atingindo taxas de fotodegradação que demonstram o potencial sinérgico da incorporação de prata no LiNbO_3 . Os resultados na irradiação com LED azul indicam um ponto ótimo de modificação (30% em mol de prata) além do qual há redução de eficiência, ressaltando a importância da sintonia entre as propriedades eletrônicas e ópticas do material.

A investigação mecanística do sequestrante de radicais revelou que o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) é a principal espécie responsável pela degradação sob ambas as condições de iluminação. Embora radicais hidroxila e buracos participem, o caminho fotocatalítico é predominantemente governado pela transferência eletrônica, consolidando a importância da separação e transferência de cargas.

Concluindo, o LiNbO_3 modificado com prata, particularmente Ag30% e Ag40%, apresenta potencial elevado para remediação de poluentes orgânicos sob irradiação no espectro visível.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A principal perspectiva é a aplicação desses fotocatalisadores na geração fotocatalítica de hidrogênio, explorando a eficiência de separação de cargas para reações de evolução de H_2 . Também se recomenda entender como o sistema está organizado utilizando métodos de análise como o XPS e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Ampliar a escala de síntese, otimizar parâmetros operacionais (pH, temperatura, tempo de irradiação), avaliar a eficácia frente a contaminantes de relevância ambiental e toxicológica, inclusive em matrizes reais e investigar outras estratégias de modificação superficial para potencializar ainda mais o desempenho fotocatalítico.

8. REFERÊNCIAS

ABDALLA, J. V. P. Desenvolvimento de catalisadores para síntese de metanol a partir de CO₂. 2022.

ABUQAMAR, S. F. et al. Ecological impacts and management strategies of pesticide pollution on aquatic life and human beings. **Marine Pollution Bulletin**, v. 206, p. 116613, 1 set. 2024.

AJMAL, Anila et al. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. **Rsc Advances**, v. 4, n. 70, p. 37003-37026, 2014.

AKINNAWO, S. O. Eutrophication: Causes, consequences, physical, chemical and biological techniques for mitigation strategies. *Environmental Challenges*, v. 12, p. 100733, 1 ago. 2023.

AL AMIN, Syed Muhammad; KOWSER, Md Arefin. Influência da dopagem com Ag nas características estruturais, morfológicas e ópticas de filmes finos de TiO₂ revestidos por rotação sol-gel. **Heliyon**, v. 10, n. 18, 2024.

ALANAZI, B.; KHAN, M. R.; RAHMAN, M. T. Niobate perovskites for photocatalytic applications. *Advanced Functional Materials*, v. 34, n. 1, p. 2345-2362, 2024.

ARUN, J. et al. Synthesis and application of titanium dioxide photocatalysis for energy, decontamination and viral disinfection: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 21, n. 1, p. 339–362, 1 fev. 2023.

BAHADORAN, A. et al. Hydrogen Production as a Clean Energy Carrier through Heterojunction Semiconductors for Environmental Remediation. **Energies**, v. 15, n. 9, p. 3222, jan. 2022.

BARAY-CALDERÓN, A.; KIM, S.; PARK, H. Advanced photocatalytic materials and heterostructure design. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 13, n. 2, p. 845-862, 2025.

BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BIZETO, Marcos A.; CONSTANTINO, Vera RL; BRITO, Hermi F. Luminescence properties of the layered niobate $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ doped with Eu^{3+} and La^{3+} ions. **Journal of alloys and compounds**, v. 311, n. 2, p. 159-168, 2000.

BRILLAS, E.; SANTOS, R.; SIRÉS, I. A review on the application of single and combined Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of diclofenac. *Journal of Hazardous Materials*, v. 468, p. 1-15, 2025.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BRUNAUER, S. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Polym. Adv. Technol.**, v. 11, p. 766-771, 2000.

BRUZIQUESI, C. G. O. et al. Niobium: a strategic chemical element for Brazil. **Química Nova**, v. 42, p. 1184–1188, 14 fev. 2020.

CABELLO-GUZMÁN, G. et al. A photochemical approach to the synthesis of ZnO/CuO films and their application to the photocatalytic degradation of rhodamines (Rh-B and Rh-6G) under UV–Vis light irradiation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 152, p. 110695, 1 jun. 2023.

CHEN, D. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121725, 20 set. 2020.

CHENG, Cheng et al. Recent advances of oxygen vacancies in MoO_3 : preparation and roles. **Chemical Engineering Journal**, v. 498, p. 155246, 2024.

CHIU, Y.-H. et al. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts. **Catalysts**, v. 9, n. 5, p. 430, 9 maio 2019.

CHONG, M.N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

COCCIA, G.; BONTEMPI, B. Emerging technologies in water remediation. *Water Research*, v. 225, p. 119-128, 2023.

DEON, V. G. et al. Synthesis of LiNbO₃ nanocrystals by microwave-assisted hydrothermal method: formation mechanism and application to hydrogen evolution reaction. **Chemical Papers**, v. 75, n. 8, p. 3807–3815, 1 ago. 2021.

DRAVECZ, G.; KOLONITS, T.; PÉTER, L. Formation of LiNbO₃ Nanocrystals Using the Solvothermal Method. **Crystals**, v. 13, n. 1, p. 77, jan. 2023.

ELMOBARAK, E.; ALI, M. S.; HASSAN, R. Synthesis of niobate perovskites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 267, p. 124-138, 2021.

FERMOSO, J.; SÁNCHEZ, B.; SUAREZ, S. Air purification applications using photocatalysis. Em: **Nanostructured Photocatalysts**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 99–128.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GAO, X. et al. Design of efficient TiO₂ photocatalyst. *Catalysis Today*, v. 344, p. 12-24, 2020.

GARAI, P. et al. Effect of Heavy Metals on Fishes: Toxicity and Bioaccumulation. v. 11, n. 001, 2021.

GARAI, S.; BANDYOPADHYAY, A.; CHAUDHURI, S. et al. Light-driven catalysis with niobate-based materials. *Catalysis Reviews*, v. 66, n. 2, p. 187-216, 2024.

GATOU, Maria-Anna et al. MgO nanoparticles as a promising photocatalyst towards rhodamine B and rhodamine 6G degradation. **Molecules**, v. 29, n. 18, p. 4299, 2024.

GOLDSTEIN, Joseph I. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. springer, 2017.

GOODARZI, M.; MOVASAGHPOUR, A.; SOLTANI, T. et al. Defect engineering and crystal structure modification in photocatalytic materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 325, p. 122-138, 2023.

GUTHI, 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.

HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. Crystal structure analysis of photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 11, n. 15, p. 7890-7905, 2023.

HAMZA, M.; IORHEMEN, T.; TAY, J. H. Removal of ozone by advanced oxidation. *Ozone: Science & Engineering*, v. 38, n. 1, p. 55-68, 2016.

HAMMOND, S. A. et al. Nanoplasmonic materials. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 4, p. 214-220, 2014.

HENDERSON, M. A. Mechanism of photocatalytic degradation. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 6, p. 2938-2949, 2011.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.

HIRAKAWA, K.; ITO, H. Rhodamine-6G can photosensitize folic acid decomposition through electron transfer. **Chemical Physics Letters**, v. 627, p. 26–29, 1 maio 2015.

HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HUA, Y.; ZHANG, L.; CHEN, X. et al. Optical properties of modified niobates. *Chemistry of Materials*, v. 36, n. 5, p. 2156-2171, 2024.

HUANG, Liyi et al. Paradoxical potentiation of methylene blue-mediated antimicrobial photodynamic inactivation by sodium azide: role of ambient oxygen and azide radicals. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 53, n. 11, p. 2062-2071, 2012.

JAIMES-LÓPEZ, R. et al. Catalyst for the Generation of OH Radicals in Advanced Electrochemical Oxidation Processes: Present and Future Perspectives. **Catalysts**, v. 14, n. 10, p. 703, out. 2024.

JIANG, D. et al. A novel synthesis for the preparation of LiNbO₃ powder with high piezoelectric catalytic performance. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 184, p. 111692, 1 jan. 2024.

JOHANNES, A. Z.; PINGAK, R. K.; BUKIT, M. Tauc Plot Software: Calculating energy gap values of organic materials based on Ultraviolet-Visible absorbance spectrum. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 823, n. 1, p. 012030, abr. 2020.

JÚNIOR, Wanison André Gil Pessoa et al. Modified Sol-gel synthesis of LiNbO₃: Rietveld refinement, morphology, optical properties and high photocatalytic performance over RhB dye. **Sustainable Materials and Technologies**, p. e01668, 2025.

KHOR, S. L.; RAHMAN, M. A.; YAMAMOTO, T. et al. Photodegradation of rhodamine using silver-modified catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 315, p. 121-135, 2022.

KHOR, Chun Mun et al. Zr-doped AgNbO₃ with enhanced visible light-induced photocatalytic performance. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100891, 2023.

KLUG, Harold P.; ALEXANDER, Leroy E. **Procedimentos de difração de raios X: para materiais policristalinos e amorfos** . 1974.

KUMAR, A.; SINGH, P.; VERMA, R. Toxicological assessment of industrial dyes. *Toxicology Letters*, v. 381, p. 89-102, 2025.

KUMAR, S.G.; DEVI, L.G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.

KUMARAVEL, V. et al. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 1021–1064, 5 maio 2019.

LEAL MARCHENA, C. et al. Potassium niobates substituted with titanium as novel photocatalysts. **Materials Letters**, v. 305, p. 130817, 15 dez. 2021.

LI, Jing; LIU, Xiaohui. First-principles study of oxygen vacancies in LiNbO₃-type ferroelectrics. **RSC advances**, v. 14, n. 13, p. 9169-9174, 2024.

LI, X.; WANG, Y.; ZHANG, M. et al. Synthesis and characterization of heterostructure photocatalysts with improved visible light absorption. *Chemistry of Materials*, v. 36, n. 8, p. 3755-3768, 2024.

LI, Minghua et al. Estudo sobre dopagem de Ag em cristais congruentes de niobato de lítio. **Journal of crystal growth**, v. 312, n. 20, p. 3020-3024, 2010.

LIN, Zhaoxin et al. A review on research progress in photocatalytic degradation of organic pollutants by Bi₂MoO₆. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, p. 110911, 2023.

LIU, Meinan; XUE, Dongfeng; LUO, Chao. Facile synthesis of lithium niobate squares by a combustion route. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 5, p. 1551-1556, 2006.

LIU, Y. et al. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1317–1327, 15 jan. 2016.

LO PRESTI, M. et al. Surface modification of LiNbO₃. *Advanced Materials Interfaces*, v. 11, n. 3, p. e2301234, 2024.

LOVISA, L. X. et al. Effects of rare earth ions on structural, morphological and photoluminescent properties of non-stoichiometric LiNbO₃. **Applied Physics A**, v. 130, n. 4, p. 226, 13 mar. 2024.

MACHADO, Antonio Eduardo Hora et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. *Solar radiation*, v. 19, p. 339-378, 2012.

MAI, Haoxin et al. Developing sustainable, high-performance perovskites in photocatalysis: design strategies and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 24, p. 13692-13729, 2021.

MAJEED, Imran et al. Understanding the role of metal supported on TiO_2 in photoreforming of oxygenates. **Energy Advances**, v. 1, n. 11, p. 842-867, 2022.

MAMOUN, S.; MERAD, A. E.; GUILBERT, L. Energy band gap and optical properties of lithium niobate from ab initio calculations. **Computational materials science**, v. 79, p. 125-131, 2013.

MARIDEVARU, A.; POPESCU, D.; STEFAN, I. et al. Advanced photocatalytic materials. *Catalysis Today*, v. 410, p. 198-212, 2022.

MZIMELA, Nompumelelo; TICHAPONDWA, Shepherd; CHIRWA, Evans. Visible-light-activated photocatalytic degradation of rhodamine B using WO_3 nanoparticles. **RSC advances**, v. 12, n. 53, p. 34652-34659, 2022.

MOHOD, A. V.; PARANJAPE, M. S.; KORE, V. S. et al. Remediation of environmental pollutants. *Environmental Technology & Innovation*, v. 32, p. 102689, 2023.

MONTEIRO, L. G.; FIGUEIREDO, M. A. G. Technology Roadmap: Nanomaterials Applied to the Tertiary Treatment of Industrial Wastewater Contaminated by Synthetic Organic Dyes. **Chemical Engineering Transactions**, v. 101, p. 1–6, 30 jul. 2023.

MORALES–SAAVEDRA, O. G.; CHAVIRA, E. Synthesis–dependent structural and optoelectronic properties of semicrystalline $\text{LiNbO}_3\text{:SiO}_2$ hybrid silicates. **Optical Materials**, v. 142, p. 113930, 1 ago. 2023.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 1 mar. 2017.

MOREKI, Mbali Aurricah; MATLOU, Gauta Gold; RAPULENYANE, Nomasonto. Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G under visible lamp using citrate stabilized ZnO nanoparticles. **Results in Chemistry**, p. 102405, 2025.

MUKHERJEE, S.; DAS, B.; SHARMA, A. et al. Silver-doped photocatalysts. *Materials Today Chemistry*, v. 28, p. 100-115, 2023.

MUÑOZ-BATISTA, O.; LUQUE, R. Photocatalytic processes for environmental remediation. *ChemSusChem*, v. 14, n. 2, p. 412-428, 2021.

NAVALE, S. C.; SAMUEL, V.; RAVI, V. A coprecipitation technique to prepare LiNbO₃ powders. **Ceramics International**, v. 32, n. 7, p. 847–848, 1 jan. 2006.

NAVAS, D. et al. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. **Gels**, v. 7, n. 4, p. 275, dez. 2021.

NAWAZ, Muhammad Numan et al. Photocatalytic Enhancement of TiO₂ through Silver, Gold, and Platinum Doping. **Energy Nexus**, p. 100495, 2025.

NETTO-FERREIRA, José Carlos. Catalytic Reactions Employing the Plasmonic Effect of Supported Metallic Nanoparticles. **Virtual Chemistry Journal**, v. 7, n. 1, p. 165-217, 2015.

NISHAT, S.; KHAN, M.; RAHMAN, T. et al. Emerging contaminants in aquatic systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 445, p. 130-145, 2023.

NIU, Ke et al. Unraveling the role of oxygen vacancies in metal oxides: Recent progress and perspectives in NH₃-SCR for NO_x removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 487, p. 150714, 2024.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 117, n. 17, p. 11302-11336, 2017.

NUNES, R. C. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, M. R. et al. Niobium oxide catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 10, n. 15, p. 5123-5140, 2020.

OUYANG, R. et al. Perovskite materials advance the potent sensor exploration. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 71, n. 8, p. 829–842, 2024.

PALATNIKOV, M. A. et al. Niobate perovskite structure. *Journal of Crystal Growth*, v. 619, p. 126881, 2024.]

QIN, Lin et al. Triple-Layered Perovskite Niobates CaRNb₃O₁₀ (R= La, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, or Y): New Self-Activated Oxides. **Inorganic chemistry**, v. 52, n. 18, p. 10407-10413, 2013.

RADWAN, A.; HASSAN, M. E.; SALEM, K. et al. Advanced oxidation processes for wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 891, p. 164-178, 2023.

RAN, J.; ZHANG, X.; FANG, L.; SHAO, Y.; GUO, X.; ZHANG, W. Nanoporous, Three-Dimensionally Interconnected Networks of Silver Nanoparticle-Loaded Titanium Dioxide: Application to the Photocatalytic Oxidation of Ethylene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 12, n. 3, p. 3520-3531, 2020.

REIMER, Ludwig. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. *Measurement Science and Technology*, v. 11, n. 12, p. 1826-1826, 2000.

RODRIGUES, Bárbara S. et al. Niobate-based perovskites: Characterization, preparation, and photocatalytic properties. *Materials Science in Photocatalysis*, p. 341-356, 2021.

SALIM, R. M.; HASSAN, W.; KHAN, I. et al. Photocatalytic efficiency under visible light. *Catalysis Communications*, v. 185, p. 106-119, 2023.

SÁNCHEZ-DENA, O.; GARCÍA-CRUZ, I.; RAMÍREZ-ZAMORA, R. M. et al. Advanced photocatalytic materials for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, v. 385, p. 112-128, 2020.

SATYARTHI, Satyendra Kumar et al. Enhanced dielectrics, ferroelectric and optical properties of lithium niobate for high temperature applications using potassium oxide (K₂O) additive. *Ceramics International*, v. 50, n. 11, p. 20376-20390, 2024.

SCHLUMBERGER, Carola; THOMMES, Matthias. Characterization of hierarchically ordered porous materials by physisorption and mercury porosimetry—a tutorial review. *Advanced Materials Interfaces*, v. 8, n. 4, p. 2002181, 2021.

SCHNEIDER, Jéssica Tamara et al. Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, n. 27, p. 15723-15733, 2020.

SHI, TS et al. Picos de absorção de IR e vacâncias de oxigênio em YBa₂Cu₃O_x. *physica status solidi (b)*, v. 148, n. 2, p. 715-721, 1988.

SHI, Yijun et al. Recent progress of silver-containing photocatalysts for water disinfection under visible light irradiation: A review. *Science of the Total Environment*, v. 804, p. 150024, 2022.

SINGH, R. P.; CHAKRABORTY, M.; SEHGAL, S. Industrial waste treatment processes. *Environmental Research*, v. 220, p. 115-128, 2023.

SINGH, S. P.; VERMA, A.; PATEL, R. Emerging pollutants in aquatic environments. *Chemosphere*, v. 324, p. 138-154, 2023.

SMITH, Brian C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. CRC press, 2018.

SUHAIMI, N. N.; KUMAR, R.; SINGH, V. et al. Photocatalytic degradation of dyes under sunlight. *Solar Energy*, v. 261, p. 89-102, 2025.

SWILLAM, M. A. Plasmonic properties and photocatalysis. *Progress in Quantum Electronics*, v. 39, n. 4, p. 33-48, 2022.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TIAN, G.; FU, H.; JING, L.; TIAN, B. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of stable nanocrystalline ZnO films on glass substrate. *Journal of Materials Chemistry*, v. 12, n. 5, p. 1401-1407, 2022.

TIAN, X. et al. Hydrothermal synthesis and upconversion luminescence of cubic-shaped LiNbO₃:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 157, p. 111389, 1 nov. 2023.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants. *Science of the Total Environment*, v. 717, p. 137-151, 2020.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 137222, 15 maio 2020.

VINAYAGAM, R.; JAYAKUMAR, N.; SELVAKUMAR, P. et al. Remediation of water pollutants using advanced photocatalytic methods. *Environmental Pollution*, v. 287, p. 117-134, 2024.

WALTER, A. D. et al. Adsorption and self-sensitized, visible-light photodegradation of rhodamine 6G and crystal violet by one-dimensional lepidocrocite titanium oxide. **Matter**, v. 6, n. 11, p. 4086–4105, 1 nov. 2023.

WANG, G.; LIU, J.; CHEN, H. et al. Nanostructured catalysts for environmental applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 10, n. 18, p. 9856-9872, 2022.

WANG, L. H. et al. Synthesis and characterization of fine lithium niobate powders by sol-gel method. **Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography**, v. 42, n. 4, p. 321-324, 2007.

WANG, Z.; HUANG, X.; JI, Y. et al. Rhodamine dye degradation using photocatalysts. *Dyes and Pigments*, v. 195, p. 109-123, 2021.

WOJDYR, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 5, p. 1126–1128, 1 out. 2010.

XIAO, Fang et al. Engineering oxygen vacancy on rutile TiO₂ for efficient electron-hole separation and high solar-driven photocatalytic hydrogen evolution. **Science China Materials**, v. 61, n. 6, p. 822-830, 2018.

XUE, Xiaofeng; LI, Bowen. Recent Advances in Nanostructured Perovskite Oxide Synthesis and Application for Electrocatalysis. **Nanomaterials**, v. 15, n. 6, p. 472, 2025.

YERLIKAYA, C. et al. Size-controllable synthesis of lithium niobate nanocrystals using modified Pechini polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 1, p. 17–22, 1 jul. 2016.

YU, Su-juan; YIN, Yong-guang; LIU, Jing-fu. Silver nanoparticles in the environment. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 15, n. 1, p. 78-92, 2013.

YUSUFF, Adeyinka Sikiru; OBENDE, Babatunde Adegoke; EGBOSIUBA, Titus Chinedu. Photocatalytic decolorization of textile effluent over ZnO nanoparticles immobilized on eucalyptus bark biochar: Parametric optimization, kinetic and economic analyses. **Water Resources and Industry**, v. 31, p. 100245, 2024.

ZELIĆ, Ivana Elizabeta et al. Photocatalytic degradation of acetamiprid in a rotating photoreactor-Determination of reactive species. **Catalysis communications**, v. 169, p. 106474, 2022.

ZHANG, Yan et al. Silver based photocatalysts in emerging applications. **Nanoscale**, v. 14, n. 33, p. 11909-11922, 2022.