



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE  
HETEROESTRUTURAS DE  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  APLICADAS  
NA FOTODESCOLORAÇÃO DO CORANTE REMAZOL  
AMARELO OURO

Vanúbia Pontes dos Santos



João Pessoa, PB – Brasil  
Janeiro/2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE HETEROESTRUTURAS DE $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ APLICADAS NA FOTODESCOLORAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO

**Vanúbia Pontes dos Santos\***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento as exigências para a obtenção do Título de Mestre em Química. Concentração: Química Inorgânica.

**Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia**  
\*Bolsista CAPES

João Pessoa, PB – Brasil  
Janeiro/2018

S237s Santos, Vanúbia Pontes dos.

Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> aplicadas na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro / Vanúbia Pontes dos Santos. - João Pessoa, 2018.

76 f. : il.

Orientação: Ary da Silva Maia.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Química inorgânica. 2. Fotocatálise. 3. Corantes têxteis - Fotodescoloração. I. Maia, Ary da Silva. II. Título.

UFPB/BC

---

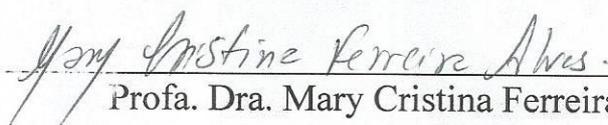
---

# SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE HETEROESTRUTURAS DE $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ APLICADAS NA FOTODESCOLORAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO

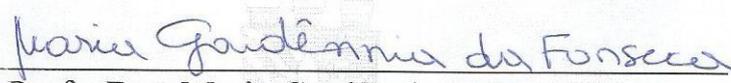
Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Vanúbia Pontes dos Santos e aprovada pela banca examinadora em 31 de janeiro de 2018.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Orientador/Presidente



Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves  
Examinadora



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca  
Examinadora

*“Nem tão longe que eu não possa ver  
Nem tão perto que eu possa tocar  
Nem tão longe que eu não possa crer  
Que um dia eu chego lá  
Nem tão perto que eu possa acreditar  
Que o dia já chegou”*

*A Montanha – Engenheiros do Hawaii*

***Dedicatória***

*Dedico este trabalho a Deus, à minha família e  
ao meu querido, Fellipe.*

## AGRADECIMENTOS

A princípio quero agradecer de todo o meu coração a Deus, pelo seu amor e pela oportunidade de concluir mais uma etapa acadêmica. A Ele dedico este trabalho, como também todos os anos da minha vida.

À minha mãe Vera Lúcia Pontes e ao meu irmão Valdir Pontes, pelo amor e incentivo. Certamente sem eles teria desistido diante dos obstáculos encontrados ao longo dessa caminhada. Amo vocês!

Ao meu orientador Prof. Dr. Ary da Silva Maia, pela paciência, ensinamentos, orientação e confiança.

Aos colegas do grupo de pesquisa dos niobatos por terem contribuído efetivamente durante a pesquisa. Agradeço de coração!

Aos amigos e funcionários do NEP-LACOM, pelo ambiente agradável ao longo desses anos. Foram dias repletos de discussões acadêmicas e de muita diversão. Dentre eles, destaco Laís Chantelle, por toda ajuda a mim concedida.

Aos amigos do IFPB, com os quais tenho a maravilhosa chance de conviver no Departamento de Química. Dentre eles, menciono Verlucia Amanda pela grande amiga que é. Obrigada por toda ajuda!

Ao meu primo Paulo Roberto, pelo incentivo e companheirismo na reta final do mestrado. Obrigada por deixar esses últimos meses mais leves!

Ao meu querido Fellipe Silva que me incentivou a fazer a inscrição na seleção do mestrado, que sempre me acompanhou aos sábados no laboratório, que nunca me deixou sem uma palavra de ânimo e esperança e que esteve sempre ao meu lado, mesmo que as vezes distante fisicamente. Sem dúvida alguma, você foi fundamental ao longo de todo esse processo.

À UFPB.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Marcos Pequeno.

Aos professores da banca examinadora.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

---

---

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE EQUAÇÕES.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>19</b>
3.1 Materiais Semicondutores.....	19
3.1.1 Hexaniobato de Potássio Lamelar.....	20
3.1.2 Nitreto de Carbono Grafítico.....	23
3.2 Fotodegradação de Corantes Têxteis.....	25
3.3 Heteroestruturas e suas Aplicações em Processos Fotocatalíticos.....	27
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
4.1 Obtenção dos Fotocatalisadores.....	30
4.1.1 Síntese do Hexaniobato de Potássio Lamelar.....	30
4.1.2 Síntese das Heteroestruturas.....	31
4.1.3 Síntese das Misturas Físicas.....	32
4.1.4 Síntese do Nitreto de Carbono Grafítico.....	33
4.2 Caracterização.....	34
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTA).....	34
4.2.2 Difração de Raios-X (DRX).....	34

---

---

4.2.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	35
4.2.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis)...	36
4.2.5	Espectroscopia Raman.....	36
4.2.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	36
4.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.3	Testes Fotocatalíticos.....	37
4.3.1	Características do Corante.....	37
4.3.2	Sistema Fotocatalítico.....	38
4.3.3	Ensaio Fotocatalítico.....	39
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>41</b>
5.1	Análise Termogravimétrica (TG/DTA).....	41
5.2	Difração de Raios-X (DRX).....	43
5.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	47
5.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis)...	50
5.5	Espectroscopia Raman.....	51
5.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	52
5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
5.8	Aplicação dos Fotocatalisadores na Descoloração da Solução do Corante Remazol Amarelo Ouro.....	57
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>62</b>
6.1	Conclusões.....	64
6.2	Perspectivas.....	64
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>65</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -	Classificação dos materiais em condutores, semicondutores e isolantes em termos de banda de energia proibida.....	19
<b>Figura 2</b> -	Representação da estrutura do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .....	21
<b>Figura 3</b> -	Representação da estrutura do $g-C_3N_4$ .....	23
<b>Figura 4</b> -	Rota de policondensação térmica do nitreto de carbono grafítico a partir da s-triazina.....	24
<b>Figura 5</b> -	Representação do processo de fotoexcitação da partícula do semicondutor.....	26
<b>Figura 6</b> -	Tipos de heteroestruturas.....	28
<b>Figura 7</b> -	Fluxograma da obtenção do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .....	31
<b>Figura 8</b> -	Fluxograma da obtenção das heteroestruturas.....	32
<b>Figura 9</b> -	Fluxograma da obtenção das misturas físicas.....	33
<b>Figura 10</b> -	Fluxograma da obtenção do nitreto de carbono grafítico.....	33
<b>Figura 11</b> -	Esquema de desprotonação da molécula do corante RNL acidificada em $pK_{a1} = 3$ , $pK_{a2} = 3,5$ e $pK_{a3} = 6$ .....	38
<b>Figura 12</b> -	Representação do sistema fotocatalítico.....	38
<b>Figura 13</b> -	Fluxograma dos ensaios fotocatalíticos.....	39
<b>Figura 14</b> -	Curvas de (a) TG e (b) DTA das amostras $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$ e $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ .....	41
<b>Figura 15</b> -	Difratograma de raios-X do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .....	43
<b>Figura 16</b> -	Difratograma de raios-X do $g-C_3N_4$ .....	44
<b>Figura 17</b> -	Difratogramas de raios-X das heteroestruturas $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$ e $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ .....	45
<b>Figura 18</b> -	Difratogramas de raios-X das heteroestruturas $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A^*)$ e $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B^*)$ .....	46
<b>Figura 19</b> -	Espectro de absorção na região do infravermelho do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .....	47
<b>Figura 20</b> -	Espectro de absorção na região do infravermelho do $g-C_3N_4$ .....	48
<b>Figura 21</b> -	Espectros de absorção na região do infravermelho de $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$ e $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ .....	49
<b>Figura 22</b> -	Espectros de absorção na região do infravermelho de $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A^*)$ e $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B^*)$ .....	49

<b>Figura 23</b> - Espectros de absorção da região ultravioleta e visível dos catalisadores.....	50
<b>Figura 24</b> - Espectro Raman do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .....	51
<b>Figura 25</b> - Espectros de EDX do $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$ em (a) área clara (b) área escura.....	52
<b>Figura 26</b> - Espectros de EDX do $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ em (a) área clara (b) área escura.....	53
<b>Figura 27</b> - Micrografias do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ (a) 1.000 x (c) 10.000 x e do $g-C_3N_4$ (b) 1.000 x(d) 10.000 x.....	54
<b>Figura 28</b> - Micrografias do $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O(A)$ (a) 1.000 x (c) 10.000 x e do $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O(B)$ (b) 1.000 x(d) 10.000 x.....	55
<b>Figura 29</b> - Micrografias do $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ (a) 5.000 x e (b) 20.000 x.....	56
<b>Figura 30</b> - Micrografias do $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O(A^*)$ (a) 1.000 x (c) 6.000 x e do $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O(B^*)$ (b) 1.000 x(d) 4.000 x.....	56
<b>Figura 31</b> - Espectros de UV-vis do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC sem catalisador.....	57
<b>Figura 32</b> - Descoloração do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .....	58
<b>Figura 33</b> - Descoloração do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador $g-C_3N_4$ .....	58
<b>Figura 34</b> - Descoloração do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$ .....	59
<b>Figura 35</b> - Descoloração do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ .....	60
<b>Figura 36</b> - Descoloração do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A^*)$ .....	60
<b>Figura 37</b> - Descoloração do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B^*)$ .....	61

---

---

**LISTA DE EQUAÇÕES**

<b>Equação 1</b> - Fotoexcitação do catalisador.....	26
<b>Equação 2</b> - Formação do radical hidroxila.....	27
<b>Equação 3</b> - Formação do radical superóxido.....	27
<b>Equação 4</b> - Formação do peróxido de hidrogênio.....	27
<b>Equação 5</b> - Decomposição do peróxido de hidrogênio em radical hidroxila.....	27
<b>Equação 6</b> - Descoloração do corante.....	28
<b>Equação 7</b> - Lei de Bragg.....	34
<b>Equação 8</b> - Tamanho de cristalito.....	35
<b>Equação 9</b> - Correção da FWHM.....	35
<b>Equação 10</b> - Equação de cálculo do band gap.....	36
<b>Equação 11</b> - Percentual de descoloração da solução do corante.....	40

---

---

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> -	Parâmetros de rede e volume da célula unitária do $K_4Nb_6O_{17}$ anidro e hidratado.....	21
<b>Tabela 2</b> -	Reagentes empregados nas sínteses.....	30
<b>Tabela 3</b> -	Informações do corante RNL.....	37
<b>Tabela 4</b> -	Principais etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria das amostras g- $C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}$ (A) e g- $C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}$ (B).....	42
<b>Tabela 5</b> -	Valor de FWHM e tamanho de cristalito do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .....	44
<b>Tabela 6</b> -	Valor de FWHM e tamanho de cristalito do g- $C_3N_4$ .....	45
<b>Tabela 7</b> -	Valores de FWHM e tamanhos de cristalitos das heteroestruturas.....	46
<b>Tabela 8</b> -	Valores de FWHM e tamanhos de cristalitos das misturas físicas.....	46
<b>Tabela 9</b> -	Valores de <i>band gap</i> dos catalisadores.....	50

---

---

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

<b>Å</b>	Ångström (unidade de comprimento)
<b>BC</b>	Banda de Condução
<b>BV</b>	Banda de Valência
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentração Inicial
<b>C<sub>f</sub></b>	Concentração Final
<b>CBMM</b>	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
<b>DRX</b>	Difratometria de Raios-X
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>EDX</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
<b>E<sub>g</sub></b>	Band Gap
<b>e<sup>-</sup></b>	Elétron
<b>eV</b>	Elétron-voltz
<b>FWHM</b>	Largura à meia altura
<b>h<sup>+</sup></b>	Buraco
<b>IV</b>	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<b>RNL</b>	Remazol amarelo ouro
<b>SC</b>	Semicondutor
<b>rpm</b>	Rotações por minuto no SI (1 rpm = 0,1 rad.s <sup>-1</sup> )
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>UV</b>	Radiação ultravioleta
<b>UV-vis</b>	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

---

---

## RESUMO

**Título da Dissertação:** Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  aplicadas na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro.

**Autora:** Vanúbia Pontes dos Santos

**Orientador:** Prof. Dr. Ary da Silva Maia

A degradação de corantes têxteis utilizando a fotocatalise tem recebido muita atenção devido à crescente contaminação ambiental. Neste estudo, os compostos  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , as heteroestruturas  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$  e as misturas físicas  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A}^*)$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B}^*)$  foram sintetizados através de uma estratégia de aquecimento e aplicados como catalisadores na fotodescoloração do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL). Os fotocatalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região ultravioleta e visível (UV-vis), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados das caracterizações deram suporte para o entendimento das estruturas e morfologias dos materiais. Quando comparado os desempenhos dos fotocatalisadores, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$  apresentou o melhor resultado, com descoloração de 53% em pH 6 após 120 min de irradiação UVC. A atividade fotocatalítica foi atribuída à interface criada entre o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e o  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , resultando na separação e transporte eficiente dos pares elétron-buraco fotogerados. No geral, os fotocatalisadores se mostraram promissores quanto a descoloração do corante RNL.

**Palavras-chave:**  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , fotocatalise, corantes têxteis, descoloração.

---

---

## ABSTRACT

**Dissertation title:** Synthesis and photocatalytic properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> heterostructures applied to the photobleaching of remazol yellow gold dye.

**Author:** Vanúbia Pontes dos Santos

**Advisor:** Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Textile dyes degradation using the photocatalysis has received much attention due to increasing environmental contamination. In this study, the compounds g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O, the heterostructures g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A) and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B) and the physical mixtures g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*) and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*) were synthesized through a heating strategy and applied in the golden yellow dye (RNL) photobleaching. The photocatalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region (UV-vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). Characterizations results supported the understanding of materials structures and morphologies. When compared to photocatalyst performances, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B) showed the best result, with 53% discoloration at pH 6, after 120 min UVC irradiation. The photocatalytic activity was attributed to the interface created between g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O, resulting in efficient separation and transport of photogenerated electron-hole pairs. In general, photocatalysts have shown promise for discoloration of RNL.

**Keywords:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O, photocatalytic, textile dyes, decolorization.

## 1. INTRODUÇÃO

Os corantes são largamente utilizados no setor industrial têxtil com a finalidade de conferir a uma certa fibra uma cor específica (SOUZA, 2006). Devido a estabilidade química e intensa coloração, são em sua maioria, do tipo azo, os quais são caracterizados pela presença de um ou mais grupamentos  $-N=N-$ , ligados a sistemas aromáticos (AJMAL et al., 2014). Quando descartados no meio ambiente sem qualquer tratamento prévio, colocam em risco a flora, a fauna e a saúde pública, visto que se tratam de compostos orgânicos altamente tóxicos e potencialmente carcinogênicos (MEHTA et al., 2011).

Diferentes metodologias para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos têm sido pesquisadas (WANG et al., 2014), destacando-se a fotocatalise heterogênea (SILVA, 2016). Resumidamente, a fotocatalise se caracteriza pela absorção de um fóton de energia por um semicondutor, provocando neste, a excitação eletrônica e conseqüentemente a formação de pares de cargas positivas (buracos) e negativas (elétrons). Os pares elétrons-buracos podem reagir com espécies adsorvidas na superfície das partículas do semicondutor e formar radicais capazes de provocar a oxidação e redução das moléculas orgânicas dos poluentes (TEIXEIRA, 2015).

Diversos semicondutores têm sido empregados como fotocatalisadores (FOLETTTO et al., 2013; WANG et al., 2017; ZHIYONG et al., 2015), dentre eles, catalisadores com presença e ausência de metal, a exemplo do hexaniobato de potássio lamelar ( $K_4Nb_6O_{17}$ ) e do nitreto de carbono grafítico (g- $C_3N_4$ ). O  $K_4Nb_6O_{17}$  tem demonstrado eficiência em processos fotocatalíticos em virtude da sua estrutura lamelar (HONORIO, 2014). Todavia, as aplicações do  $K_4Nb_6O_{17}$  ainda são restritas a irradiação com luz ultravioleta, já que seu *band gap* (3,1 eV) se encontra fora da faixa de energia da luz visível (LIANG et al., 2013).

Adicionalmente, o g- $C_3N_4$  atraiu atenção por ser um fotocatalisador sem metal de estrutura polimérica  $\pi$ -conjugada, com notáveis propriedades físicas e químicas (TAY et al., 2016). O g- $C_3N_4$  exibe um *band gap* de 2,7 eV que permite absorção na região da luz visível (ZHANG et al., 2013). Além disso, o g- $C_3N_4$  pode ser sintetizado via policondensação térmica a partir de precursores ricos em nitrogênio, procedimento simples e de baixo custo (ZHANG et al., 2012). Contudo, o nitreto de carbono sofre a

desvantagem da rápida recombinação, bem como a baixa eficiência na utilização de luz visível, a qual se limita a região de 400-460 nm (BAI, et al., 2016).

A utilização de um determinado semiconductor em processos fotocatalíticos está relacionada a alguns requisitos, dentre eles a baixa recombinação dos pares elétrons-buracos foto gerados, a qual afeta significativamente a atividade fotocatalítica (RAUF et al., 2009). Uma alternativa para se contornar este problema é a união e a formação da interface entre dois catalisadores, formando assim, heteroestruturas (LOPES et al., 2015).

Em linhas gerais, o presente trabalho consiste no desenvolvimento de heteroestruturas e misturas físicas a partir da combinação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, com o intuito de aplicá-las na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro em solução aquosa.

Na primeira seção da dissertação, serão destacados um embasamento teórico sobre os materiais semicondutores, as estruturas e propriedades do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a fotodegradação de corantes têxteis e a aplicação das heteroestruturas nesse processo. A segunda parte tem por finalidade apresentar os procedimentos metodológicos das sínteses dos catalisadores, as técnicas de caracterização experimentais utilizadas, assim como os procedimentos dos testes fotocatalíticos.

Na terceira seção, serão discutidos os resultados obtidos ao longo da pesquisa, referentes as caracterizações dos materiais e os desempenhos dos catalisadores nos testes fotocatalíticos. Por último, serão apresentadas as considerações finais da pesquisa e as perspectivas para os trabalhos futuros.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar heteroestruturas g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> em diferentes proporções com o intuito de avaliar a sua eficiência fotocatalítica na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL) em solução aquosa.

### 2.2 Objetivos Específicos

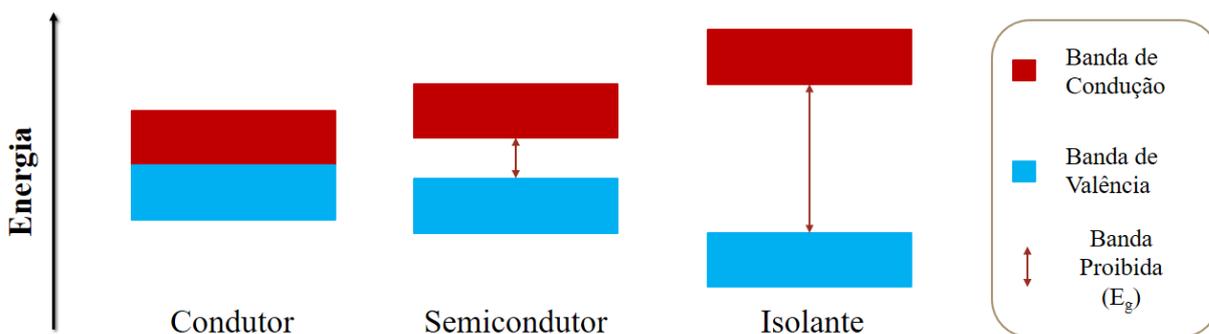
- Sintetizar o catalisador K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> por reação no estado sólido.
- Sintetizar o catalisador g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por policondensação térmica.
- Sintetizar heteroestruturas g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> nas proporções mássicas 2:1 e 20:1.
- Realizar misturas físicas entre o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.
- Caracterizar os materiais dos pontos de vista estrutural, textural e morfológico.
- Avaliar o desempenho fotocatalítico dos fotocatalisadores através da degradação do corante remazol amarelo ouro em solução aquosa.

### 3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Materiais semicondutores

Os semicondutores são uma importante classe de sólidos com vasta aplicação nos setores industriais e tecnológicos. Tratam-se de materiais com propriedades elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes. Apresentam uma estrutura eletrônica caracterizada pela presença de bandas de valência (BV), as quais são preenchidas por elétrons, e por bandas de condução (BC), que por sua vez estão vazias. A diferença energética entre estas bandas é denominada de banda proibida (do inglês “*band gap*”), pois trata-se de uma região onde não existem níveis de energia ocupados por elétrons (CALLISTER, 2008; LOPES et al., 2015).

A classificação do sólido cristalino quanto ao posicionamento das bandas de energia e a ocupação pelos elétrons permite compreender possíveis propriedades intrínsecas do material, assim como a sua condutividade elétrica (KITTEL, 2005). A Figura 1 apresenta um esquema representativo da classificação dos materiais mediante o posicionamento das bandas de condução e valência e a largura da banda de energia proibida.



**Figura 1** - Classificação dos materiais em condutores, semicondutores e isolantes em termos de banda de energia proibida (Fonte: Adapt. SILVA, 2010).

Em um sólido condutor, não há barreira energética para o processo de condução, pois apresenta níveis de energia contínuos devido a sobreposição de bandas. Em um isolante, o *band gap* ( $E_g$ ) é largo o suficiente ( $> 5,0$  eV) visto que há grande separação entre as bandas, de modo que os elétrons só podem ser excitados da BV para a BC com um fornecimento de energia de alto valor. Todavia, em um

semicondutor, esse *band gap* é estreito, geralmente com energias entre 1,0 e 3,0 eV, possibilitando o controle do processo de condução elétrica, que por sua vez, aumenta com o aumento da temperatura (CHIANG, 1997; SHRIVER, 2008).

À temperatura igual a 0 K, um semicondutor apresenta todos os níveis de energia da BV preenchidos, enquanto a BC se encontra com níveis de energia desocupados. No instante em que um fóton de energia atinge a superfície de um semicondutor com energia igual ou superior a energia do seu  $E_g$ , um elétron ( $e^-$ ) é promovido da BV para a BC, gerando um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência. Quando o elétron retorna da BC para a BV, após a emissão de energia absorvida durante a excitação, ocorre a recombinação do par elétron-buraco (LOPES et al., 2015; QUEIROZ, 2016). Todavia, se não houver a recombinação, os pares elétrons-buracos fotogerados irão conferir aos materiais semicondutores a capacidade de promoverem reações de oxirredução, fundamentais ao processo fotocatalítico (YASMINA et al., 2014).

Sendo assim, diversos semicondutores têm sido estudados quanto as suas propriedades e aplicações como fotocatalisadores, dentre eles, catalisadores com a presença e a ausência de metal em suas estruturas, a exemplo do hexaniobato de potássio lamelar ( $K_4Nb_6O_{17}$ ) e o nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4$ ).

### 3.1.1 Hexaniobato de potássio lamelar

Os niobatos lamelares compreendem uma das diversas classes de materiais semicondutores. Estes advêm do empilhamento de várias camadas (lamelas) eletricamente negativas, ao longo de um dos eixos cristalográficos (BIZETO, 2003). Por sua vez, as lamelas são formadas por unidades de octaedros de  $[NbO_6]$ , os quais podem ligar-se tanto pelos vértices, quanto pelas arestas. A perovskita de cálcio e potássio ( $KCa_2Nb_3O_{10}$ ), o triniobato de potássio ( $KNb_3O_8$ ) e o hexaniobato de potássio ( $K_4Nb_6O_{17}$ ), o qual será discutido neste trabalho, são exemplos de niobatos lamelares (SHIGUIHARA, 2010).

O  $K_4Nb_6O_{17}$  é formado pela repetição de lamelas negativas, constituídas de cadeias duplas de octaedros distorcidos de  $[NbO_6]$ , os quais se ligam tanto pelas arestas quanto pelos vértices (BIZETO et al., 2010; HONORIO, 2014). Os octaedros são classificados em dois tipos: os altamente distorcidos, em virtude das distorções

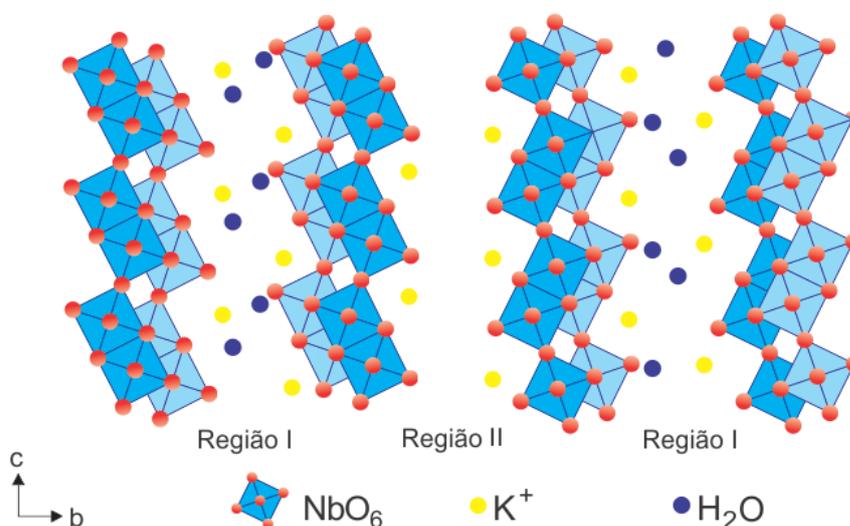
das ligações curtas Nb-O, com caráter de dupla ligação (GASPERIN et al., 1992), os quais direcionam-se para o interior da região interlamelar; e os levemente distorcidos, por conta das distorções das ligações Nb-O que ocorrem no interior da estrutura octaédrica. Tais distorções são identificadas na espectroscopia Raman com frequências distintas nas regiões de 850-1000  $\text{cm}^{-1}$  para octaedros com alto grau de distorção e de 500-700  $\text{cm}^{-1}$  para octaedros com baixo grau de distorção (JEHNG et al., 1991).

Conforme a análise de difratometria de raios-X de monocristal, as células unitárias do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  nas fases anidras e hidratadas com três ou quatro e meio moléculas de água pertencem ao sistema ortorrômbico, com parâmetros de rede e volume da célula unitária apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Parâmetros de rede e volume da célula unitária do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  anidro e hidratado.

Sistema	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å) <sup>3</sup>
$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (JCPDS 21-1295)	7,83	33,21	6,46	1679,82
$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 21-1297)	7,85	37,67	6,46	1910,28
$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 21-1296)	7,82	41,09	6,42	2062,90

A célula unitária do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Figura 2) é constituída por quatro lamelas ao longo do eixo b com a presença de duas regiões interlamelares, denominadas de região I e II, que apresentam comportamento distintos quanto às propriedades de hidratação e troca iônica (KINOMURA, et al., 1985).



**Figura 2** - Representação da estrutura do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Fonte: Adapt. BIZETO et al., 2010).

A região I apresenta um grau de hidratação, enquanto que a região II não. Isso implica no fato de não ser tão fácil substituir os cátions presentes na região II por outras espécies químicas. Logo, dependendo da carga do cátion e das condições experimentais haverá somente a troca iônica na região I (KINOMURA, et al., 1985). Entretanto, ambas regiões são ocupadas por cátions, geralmente íons de potássio ( $K^+$ ), que garante a eletroneutralidade no sistema (GASPERIN et al., 1982). Dentre as fases existentes para o hexaniobato de potássio, a fase hidratada contendo três moléculas de água por unidade de fórmula é a mais estável (NASSAU et al., 1969).

O hexaniobato de potássio triidratado, diferente de outros compostos lamelares, possui pico de difração de primeira ordem (020) menor do que o de segunda ordem (040), devido as diferentes distâncias das regiões I e II. Além disso, quando se refere a fase anidra do material o pico de difração (020) não é observado (SHIGUIHARA, 2010).

A propriedade fotocatalítica do  $K_4Nb_6O_{17}$  tem feito dele um importante fotocatalisador, a exemplo da sua utilização na degradação de contaminantes orgânicos (CAO et al., 2014; HONORIO, 2014; LIANG et al., 2013). No entanto, as aplicações do  $K_4Nb_6O_{17}$  ainda são restritas ao uso da irradiação com luz ultravioleta, já que seu *band gap* (3,1 eV) se encontra fora da faixa de energia da luz visível (LIANG et al., 2013).

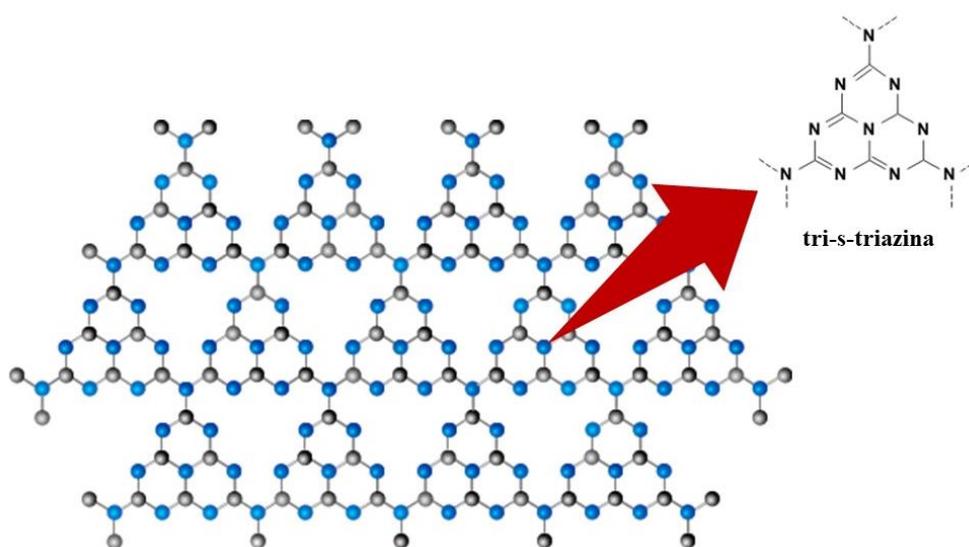
A literatura apresenta trabalhos de síntese do  $K_4Nb_6O_{17}$  por diferentes métodos, dentre eles, destacam-se: reação no estado sólido (HONORIO, 2014), método sol-gel (CHOU et al., 2011), precipitação (ZHOU et al., 2011), método solvotermal assistido por microondas (DUARTE, 2014) e hidrotérmal convencional (LIU et al., 2003).

A reação no estado sólido é uma técnica prática e de alta produtividade, que consiste em realizar uma mistura estequiométrica dos precursores de partida, seguida de procedimentos de moagem para reduzir o tamanho das partículas e conseqüentemente aumentar a superfície de contato, como também uma calcinação a temperaturas elevadas para permitir a interdifusão das partículas (SANTOS, 2010). Esse método de síntese apresenta algumas vantagens por ser de fácil execução, por utilizar reagentes de baixo custo e produzir altos rendimentos. Porém, algumas desvantagens do método são a baixa homogeneidade das partículas devido à dificuldade de difusão entre elas e a necessidade de altas temperaturas (PASSOS, 2012).

### 3.1.2 Nitreto de carbono grafítico

Além dos fotocatalisadores baseados em semicondutores clássicos, um fascinante fotocatalisador polimérico sem metal tem atraído bastante atenção devido as suas propriedades e aplicações chamado nitreto de carbono grafítico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), um alótropo do nitreto de carbono, o mais estável em condições ambientais, na forma grafítica (MANBA et al., 2016; ZHANG et al., 2013).

A estrutura (Figura 3) proposta para o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  consiste de uma rede polimérica bidimensional composta por unidade de tri-s-triazina conectadas via aminas terciárias que dão origem a um sistema aromático  $\pi$ -conjugado empilhado, semelhante a estrutura em camadas do grafite, em que alguns átomos de carbono tenham sido substituídos por átomos de nitrogênio (TAY et al., 2016).



**Figura 3** - Representação da estrutura do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Fonte: Adapt. LIU et al., 2015).

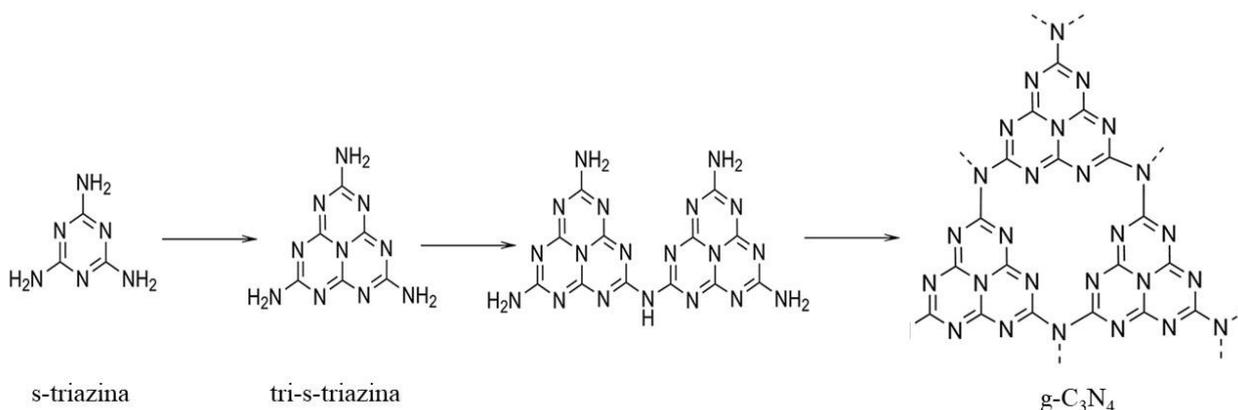
Conforme dados da difração de raios-X, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  apresenta apenas dois picos de difração. O primeiro é gerado em consequência do plano ordenado de unidades de tri-s-triazina, designado como plano (100) e o segundo é atribuído ao empilhamento aromático conjugado, indexado como o plano (002) (XU et al., 2016).

Segundo a literatura, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puro apresenta alta estabilidade térmica, a qual pode ser acompanhada pela análise termogravimétrica, com uma perda acentuada de massa que ocorre dentro do intervalo de aproximadamente 600 a 700 °C, atribuída a sua decomposição térmica (DONG et al., 2014; Xu et al., 2011).

Em termos de estrutura eletrônica, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exibe um *band gap* de 2,7 eV que permite uma absorção de luz máxima na região da luz visível (400-460 nm). No entanto, a atividade fotocatalítica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro é normalmente restringida devido à rápida recombinação dos pares elétron-buraco foto gerados (MARTIN et al., 2014; HAN et al., 2015; CAO et al., 2015; LIU et al., 2015).

O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pode ser obtido através de vários métodos de preparação, no entanto, a policondensação térmica tem sido a metodologia de síntese mais atraente, devido a sua simplicidade e a disponibilidade de precursores de baixo custo (MANBA et al., 2016).

A policondensação consiste no aquecimento a temperaturas predeterminadas de precursores ricos em nitrogênio, como a dicianodiamina (XIAO et al., 2016), melamina (SHI et al., 2015), uréia (DONG et al., 2011) e tiouréia (ZHANG et al., 2012). Durante o processo, os precursores sofrem uma série de eliminações de amins, gerando estruturas intermediárias que ao final serão condensadas na forma polimérica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CADAN, 2017). Logo, independentemente do precursor utilizado na rota sintética, em um determinado momento será gerado a s-triazina que dará prosseguimento a reação conforme a Figura 4.



**Figura 4** - Rota de policondensação térmica do nitreto de carbono gráfico a partir da s-triazina (Fonte: Adapt. PAPAILIAS et al., 2015).

Sendo assim, tal estrutura confere ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> certa estabilidade térmica e química contra ácidos, bases e solventes orgânicos e alta condutividade elétrica, tornando-o um dos mais promissores materiais semicondutores no campo da pesquisa (CAO et al., 2015; DONG et al., 2014).

### 3.2 Fotodegradação de corantes têxteis

Nos últimos anos, diversos trabalhos têm relatado o emprego de semicondutores como fotocatalisadores na degradação de contaminantes orgânicos em águas residuais (DA SILVA et al., 2013; JUNPLOY et al., 2013; WANG et al., 2013). Dentre os produtos químicos mais poluentes estão os corantes, descartados em muitos casos pelo setor têxtil, causando danos à saúde humana, à fauna e à flora (KUNZ et al., 2002).

Os corantes têxteis são compostos orgânicos que possuem a finalidade de conferir a uma certa fibra (substrato) determinada cor, sob condições de processo preestabelecidos (SOUZA, 2006). De modo geral, são classificadas em dois grandes grupos: naturais (de origem vegetal ou animal), e os sintéticos. Ambos podem ser classificados em função da sua estrutura química ou de seu método de aplicação (ALCÂNTARA et al., 1996).

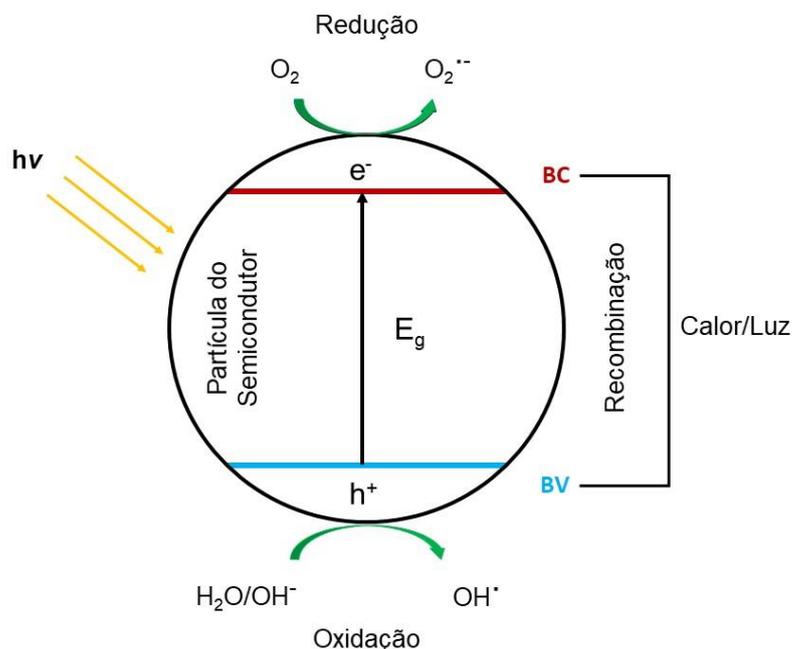
A molécula do corante é dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo, encarregado pela coloração, e a estrutura responsável pela fixação à fibra têxtil (GUARATINI et al., 2000). Os azocorantes são a categoria de corantes mais empregadas nas indústrias, cerca de 50%, e são caracterizados por conterem o grupo azo (-N=N-) ligado a sistemas aromáticos (AJMAL et al., 2014).

Esses poluentes ao serem despejados em ambientes aquáticos, impedem a penetração da luz solar, prejudicando a realização da fotossíntese, interferindo nos processos de reprodução dos organismos vivos presentes nesse habitat, atingindo também as estações de tratamento de água e contaminando os solos (SILVA, 2016).

Sabendo-se que os corantes apresentam alta carga orgânica, toxicidade e potencial carcinogênico, faz-se necessário o uso de métodos que promovam a degradação dessas substâncias, como a fotocátalise heterogênea (LUCILHA et al., 2009).

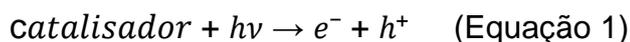
A fotocátalise heterogênea é um procedimento que utiliza uma fonte de radiação UV ou visível em um semicondutor, provocando neste, a excitação eletrônica com a formação de pares elétrons-buracos. Estes por sua vez, podem reagir com espécies adsorvidas na superfície das partículas do semicondutor e formar radicais capazes de provocar a oxidação e redução das moléculas orgânicas dos poluentes (MOURAO et al., 2009).

Durante a fotocatalise heterogênea, a partícula do semiconductor (Figura 5) absorve um fóton de energia igual ou superior à sua energia de *band gap* que leva à excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (OLIVEIRA, 2013).



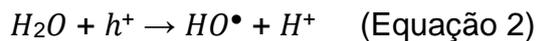
**Figura 5** - Representação do processo de fotoexcitação da partícula de um semiconductor (Fonte: Adapt. NOGUEIRA et al., 1998).

Após a fotoexcitação (Equação 1), são criados buracos positivos na BV e os elétrons passam a ocupar a BC.

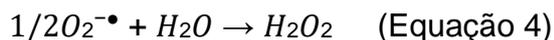


Em seguida, há uma série de processos que podem ocorrer. Um deles é a recombinação dos pares fotoexcitados que ocorre rapidamente, resultando na menor quantidade de portadores de carga disponíveis para as reações superficiais, culminando em uma baixa atividade fotocatalítica do semiconductor (OLIVEIRA, 2013).

Todavia, o par elétron/buraco também pode migrar para a superfície do catalisador, e participar de reações de oxirredução com outras espécies. Em muitos casos, a espécie ( $h^{+}$ ) pode reagir facilmente com  $H_2O$  superficial e formar radicais hidroxila ( $HO\bullet$ ), cujo potencial redox ( $E^0$ ) com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) é 2,80 V. Enquanto que a espécie ( $e^{-}$ ) pode reagir com  $O_2$ , produzindo radicais superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) (CHEN et al., 2011).



Os radicais formados podem, formar outras espécies, que conseqüentemente reagirão com o corante, promovendo a descoloração do mesmo.



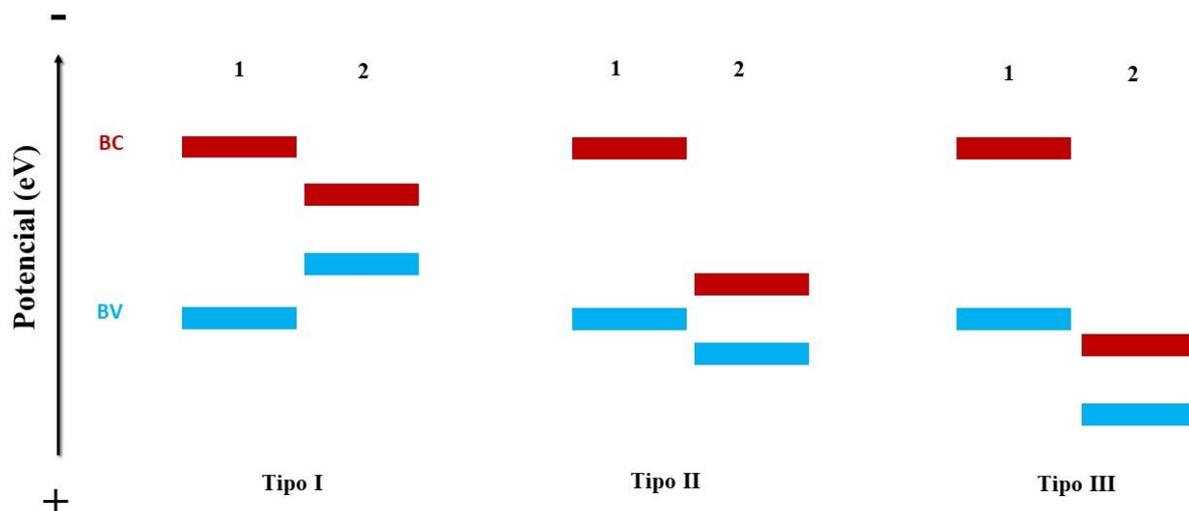
Alguns requisitos são essenciais para que materiais tenham uma alta eficiência fotocatalítica, dentre eles a baixa taxa de recombinação elétron-buraco (RAUF et al., 2009).

### 3.3 Heteroestruturas e suas Aplicações em Processos Fotocatalíticos

Uma possibilidade para se contornar a recombinação é o acoplamento e a formação da interface semicondutor/semicondutor ou semicondutor/metál, formando assim heteroestruturas, tal que a junção entre os materiais é denominada heterojunção (LOPES et al., 2015; MEDONÇA, 2014).

Nos últimos anos, pesquisas envolvendo a combinação de compostos com propriedades diferentes, através da formação de heteroestruturas, têm evidenciado a possibilidade desta metodologia em melhorar desempenhos, quando comparados aos compostos isolados. Um dos desafios da fotocatalise com semicondutores é a necessidade de aumentar o tempo de vida das cargas foto gerados, impedindo a recombinação das mesmas. A utilização de heteroestruturas com esta finalidade tem se mostrado eficiente e promissora (JANG et al., 2012; LAM et al., 2016).

As heteroestruturas (Figura 6) são classificadas em três diferentes tipos, em virtude da posição das bandas de energia dos materiais que as constituem. Na heteroestrutura do tipo I, a BC e BV de um dos materiais encontram-se entre as BC e BV do outro. Na heteroestrutura do tipo II, as BC e BV dos materiais se alteram. Na heteroestrutura do tipo III, um dos componentes possui BV maior que a BC do outro (LOPES et al., 2015; ZHANG et al, 2017).



**Figura 6** - Tipos de heteroestruturas (Fonte: Adapt. LOPES et al., 2015).

Em uma heteroestrutura semicondutor/semicondutor, os elétrons e os buracos foto gerados passam a ocupar a banda de condução menos negativa e a banda de valência menos positiva, respectivamente. No Tipo I, os elétrons e os buracos acabam acumulando-se no semicondutor com *band gap* menor, neste caso, o semicondutor 2. Logo, é mais fácil haver a recombinação entres eles, implicando em nenhuma melhoria do desempenho fotocatalítico. No Tipo II, os elétrons passam a ocupar a BC do semicondutor 2 e os buracos a BV do semicondutor 1, melhorando a separação dos portadores de carga em virtude de estarem separados em dois semicondutores. No Tipo III, os elétrons e os buracos em um semicondutor não são capazes de serem transportados de um para o outro, sendo tratados como dois semicondutores individuais (ZHANG et al., 2017).

As heteroestruturas também podem ser classificadas nos tipos p-p, n-n e p-n, a depender da natureza dos semicondutores que estão em contato, sejam estes do tipo p (os buracos são os portadores majoritários) ou tipo n (os elétrons são os portadores majoritários). No caso da heteroestrutura do tipo p-n, há uma migração oposta dos elétrons e buracos nativos dos dois semicondutores, resultando no processo de separação elétron-buraco, uma vez que as bandas do semicondutor do tipo-p normalmente são mais altas que as do semicondutor do tipo-n. Tal processo é mais eficaz devido à sinergia entre o campo elétrico interno e o alinhamento das bandas (LOW et al., 2017).

Sendo assim, cada tipo de heteroestrutura é mais adequada para específicas aplicações, dependendo das propriedades eletrônicas resultantes da criação de uma

definida interface entre os materiais. Em termos de aplicação em fotocatalise, a heterojunção adequada é a do Tipo II p-n, pois dada a natureza e a relação entre as bandas dos semicondutores, há a migração das cargas fotogeradas em direções opostas, o que previne sua recombinação (JANG et al., 2012; MEDONÇA, 2014).

## 4. METODOLOGIA

Durante a pesquisa foram preparados o hexaniobato de potássio lamelar ( $K_4Nb_6O_{17}$ ), o nitreto de carbono grafitico (g- $C_3N_4$ ), heteroestruturas g- $C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}$  com diferentes níveis de nitreto de g- $C_3N_4$  e misturas físicas entre o  $K_4Nb_6O_{17}$  e o g- $C_3N_4$ . Os materiais foram sintetizados por um método prático de moagem e tratamento térmico. As análises de caracterização dos catalisadores foram realizadas no Núcleo de Extensão e Pesquisa Laboratório de Combustíveis e Materiais (NEP-LACOM), no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) e no Instituto de Ciências Químicas da Universidade de Rennes I, na França. Os testes fotocatalíticos foram realizados com soluções aquosas do corante remazol amarelo ouro na presença dos catalisadores, com radiação UVC.

### 4.1 Obtenção dos fotocatalisadores

Foram utilizados os seguintes reagentes nas sínteses dos catalisadores (Tabela 2):

**Tabela 2** - Reagentes empregados nas sínteses.

Reagentes	Fórmula Química	Massa Molecular	Pureza	Fabricante
Óxido de Nióbio*	$Nb_2O_5$	265,8 g mol <sup>-1</sup>	99%	CBMM
Carbonato de Potássio	$K_2CO_3$	138,2 g mol <sup>-1</sup>	99%	Vetec
Uréia	$CH_4N_2O$	60,1 g mol <sup>-1</sup>	99%	Vetec

(\*) Fase T – ortorrômbica.

#### 4.1.1. Síntese do hexaniobato de potássio lamelar

O  $K_4Nb_6O_{17}$  na sua forma hidratada com três moléculas de água foi sintetizado por reação no estado sólido, conforme metodologia descrita na literatura (HONORIO, 2014). Em um almofariz de porcelana adicionou-se  $9,1 \times 10^{-3}$  mol de óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) e  $7,3 \times 10^{-3}$  mol de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), em proporções estequiométricas. Foi utilizado 20% de  $K_2CO_3$  em excesso, com o intuito de reduzir as

perdas do potássio pela volatilização. Em seguida, a mistura foi macerada e adicionada a um cadinho, o qual foi fechado com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e encaminhado para o tratamento térmico. O material foi submetido a calcinação a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 horas com taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

O sólido branco formado foi lavado com água destilada, para eliminar possíveis espécies que não tenham reagido e centrifugado por 20 minutos a 5000 rpm em temperatura ambiente. Por fim, o material foi seco em uma estufa a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 horas, macerado e peneirado em uma peneira de 200 mesh. O fluxograma das etapas da síntese é apresentado na Figura 7.

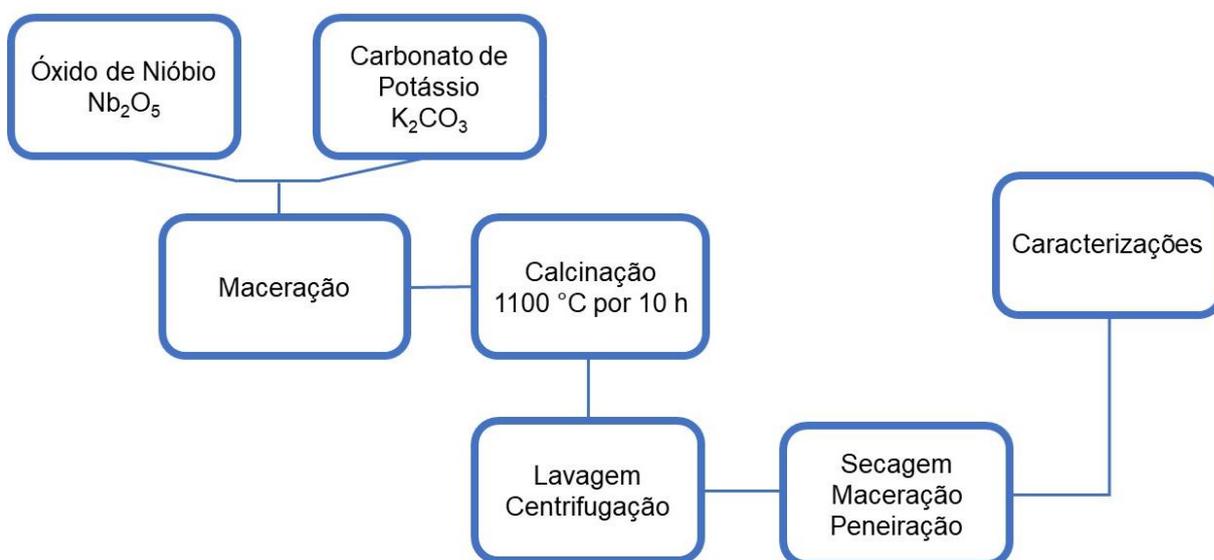


Figura 7 - Fluxograma da obtenção do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.1.2 Síntese das heteroestruturas

As heteroestruturas  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  foram preparadas a partir da decomposição térmica da uréia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) na presença do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , nas proporções mássicas 2:1 e 20:1, respectivamente, de acordo com testes anteriores. Para tanto, utilizou-se 0,1 g de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  com 0,2 g uréia ( $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$ ) e 0,1 g de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  com 2 g de uréia ( $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$ ).

As misturas foram maceradas em um almofariz de porcelana e em seguida adicionadas a cadinhos de porcelana vedados com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e levados ao forno a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os pós amarelos

resultantes foram lavados com água destilada e secos a 70 °C durante 10 horas (Figura 8).

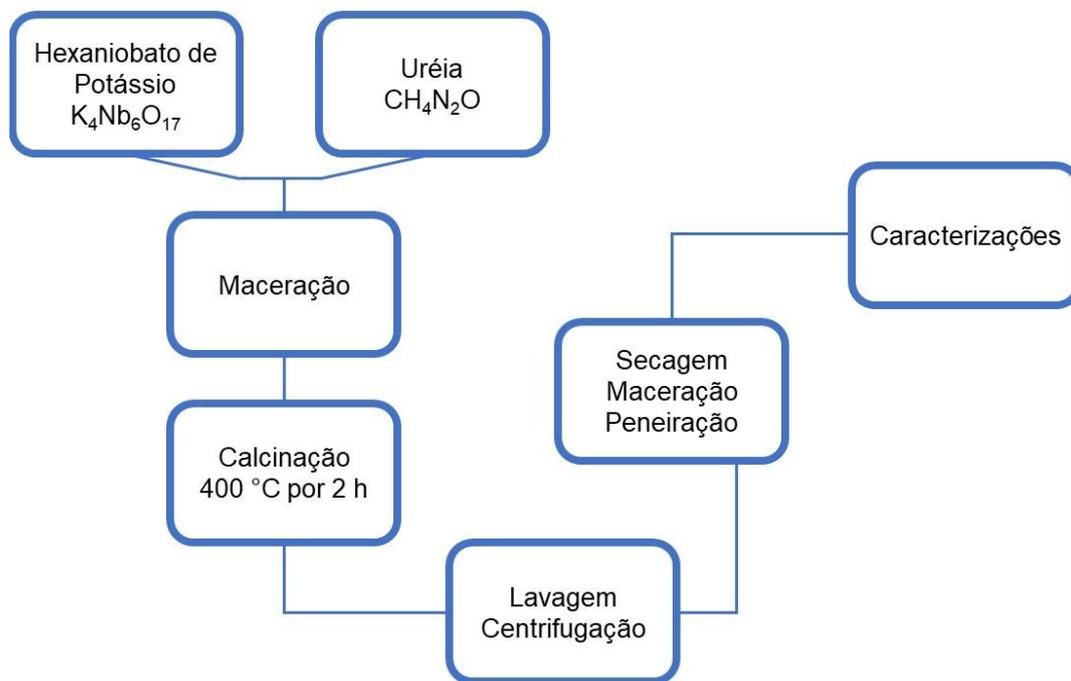


Figura 8 - Fluxograma da obtenção das heteroestruturas.

#### 4.1.3 Síntese das misturas físicas

Após a síntese, as heteroestruturas g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A) e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B), foram encaminhados à Análise Termogravimétrica (TG/DTA), a qual evidenciou a presença de 5% e 43% em massa de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectivamente nos compostos formados. Tais porcentagens foram determinadas a partir da perda de massa por aquecimento das amostras em ar sintético até 900 °C por 2 horas.

Mediante a informação, preparou-se duas misturas físicas entre o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, previamente sintetizado por aquecimento do precursor uréia, com o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, nas quais foram utilizadas 5% (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*)) e 43% (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*)) em massa de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. As misturas resultantes foram calcinadas a 400 °C durante 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os pós amarelos foram lavados com água destilada e secos a 70 °C por 10 h. As etapas da síntese são apresentadas na Figura 9.

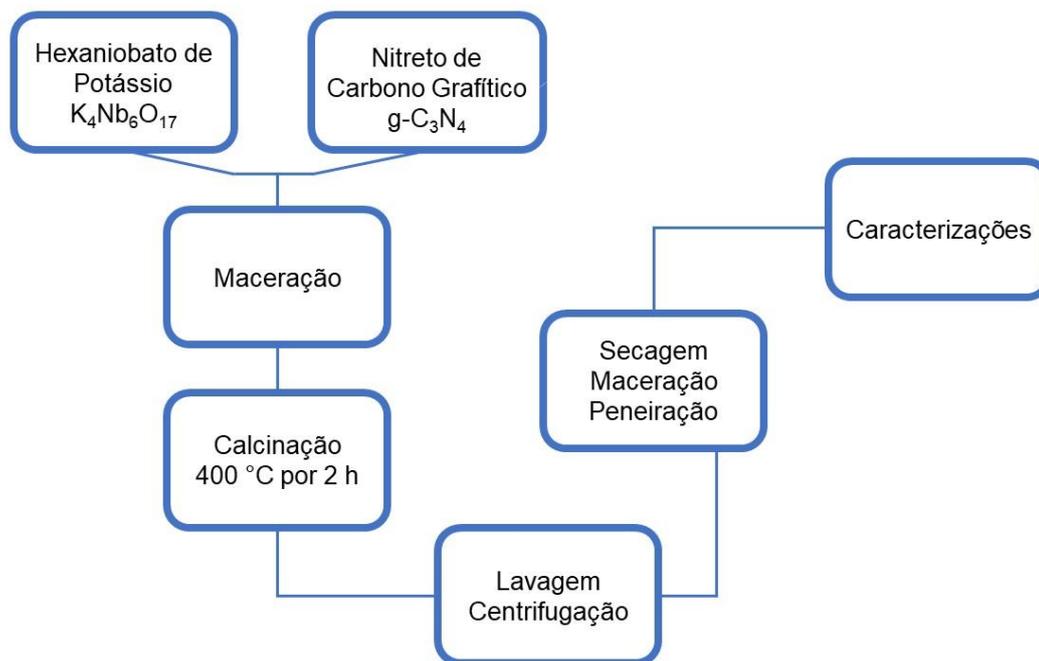


Figura 9 - Fluxograma da obtenção das misturas físicas.

#### 4.1.4 Síntese do nitreto de carbono grafitico

O  $g-C_3N_4$  foi preparado (Figura 10) por aquecimento de 10 g de uréia em um cadinho vedado com alumina ( $Al_2O_3$ ). O material foi aquecido em um forno a  $400\text{ °C}$  por 2 h a uma taxa de  $10\text{ °C/min}$ . O pó resultante foi lavado com água destilada e seco a  $70\text{ °C}$  por 10 h. Em seguida o material foi encaminhado as caracterizações.

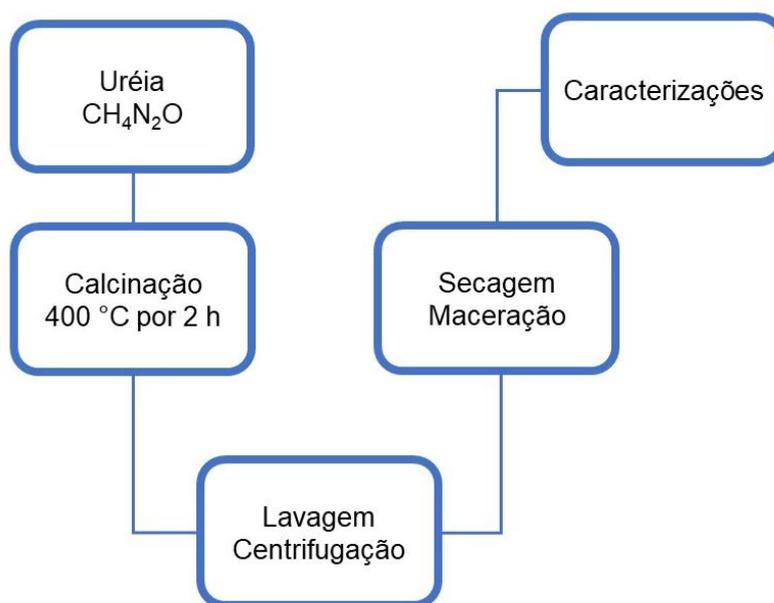


Figura 10 - Fluxograma da obtenção do nitreto de carbono grafitico.

## 4.2 Caracterização

### 4.2.1 Análise térmica (TG/DTA)

As medidas termogravimétricas das heteroestruturas foram realizadas em um analisador térmico modelo DTG-60H da SHIMADZU. A análise foi realizada em cadinhos de alumina com aproximadamente 10 mg de material, sob fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético no intervalo de temperatura entre T<sub>amb</sub> a 900 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. A análise térmica pode fornecer uma avaliação quantitativa da presença de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formado após a queima do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> com a uréia.

### 4.2.2 Difração de raios – X (DRX)

As análises de difratometria de raios X foram utilizadas com o intuito de identificar as fases cristalinas dos materiais e estimar o tamanho das distâncias interplanares através da Lei de Bragg (Equação 7). Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos em um Difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e fonte de radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm). As varreduras foram feitas no intervalo de  $2\theta$  de 3 a 60°, com um passo de 0,02° e velocidade de 2° min<sup>-1</sup>. Os planos de difração foram indexados de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS 21-1297 e 87-1526 referentes ao K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O e ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> respectivamente.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

(Equação 7)

Onde:

n = ordem da reflexão

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente

d = distância interplanar

$\theta$  = ângulo de incidência

Os valores de largura a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) foram obtidos utilizando gaussianas dos picos dos difratogramas de raios-X, em especial o pico referente ao plano (040) do hexaniobato de potássio e o pico referente ao plano (002) do nitreto de carbono gráfico, visto que são os de maior intensidade nas estruturas. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados empregando a equação de Scherrer (Equação 8).

$$\bar{t} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

(Equação 8)

Em que:

$\bar{t}$  = tamanho de cristalito

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada

$\theta$  = ângulo de difração de Bragg

$\beta$  = valor do FWHM do pico mais intenso, o qual é corrigido pela Equação 9

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

(Equação 9)

Onde:

B = FWHM da amostra

b = FWHM do padrão de quartzo (SiO<sub>2</sub>)

#### 4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das ligações químicas. As amostras foram analisadas em um espectrômetro da marca SHIMADZU, modelo IR PRESTIGE-21, pelo método da pastilha de brometo de potássio (KBr), com varredura na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Cerca de 1,0 mg da amostra foi macerada com 100 mg de KBr em um almofariz de ágata e prensada em uma prensa hidráulica a 80 kN. mm<sup>-2</sup> para formação de pastilhas de cerca de 1 cm de diâmetro.

#### 4.2.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

A análise de espectroscopia de absorção na região do UV-vis permite avaliar as transições eletrônicas que ocorrem nos sistemas, assim como a energia do *band gap*, a qual foi estimada pela equação (Equação 9) de WOOD e TAUC (1972).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

$\alpha$  = coeficiente de absorção

$h$  = constante de Planck

$\nu$  = frequência de vibração

$A$  = constante de proporcionalidade

$E_g$  = energia do *band gap*

$n$  = constante associada ao tipo de transição eletrônica

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo UV-2550, no modo reflectância, com uso do modo ISR (acessório de integração esférica). As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. Para a análise das soluções de degradação do corante, utilizou-se o modo transmitância, com acessório para líquido, com tubos de quartzo e água como padrão.

#### 4.2.5 Espectroscopia Raman

As análises de Raman foram realizadas com o intuito de identificar modos vibracionais ativos nesta técnica, referentes às ligações da estrutura dos catalisadores. As análises foram realizadas na Universidade de Rennes I na França.

#### 4.2.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

As análises de EDX foram feitas com o objetivo de identificar a composição elementar das amostras na forma de espectros, nos quais os elementos

individualmente podem ser distinguidos. Os espectros obtidos na técnica proporcionaram uma caracterização química qualitativa das amostras. As análises foram realizadas na Universidade de Rennes I na França.

#### 4.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com o intuito de observar a morfologia das partículas dos materiais sintetizados. Com auxílio de ultrassom, pequenas quantidades dos pós dos catalisadores foram dispersas em acetona, e por sua vez depositados sobre substrato de silício, o qual foi colocado sobre o porta amostra do equipamento para em seguida ocorrer a deposição de ouro. As microscopias foram realizadas na Universidade de Rennes I na França.

### 4.3 Testes fotocatalíticos

#### 4.3.1 Características do corante

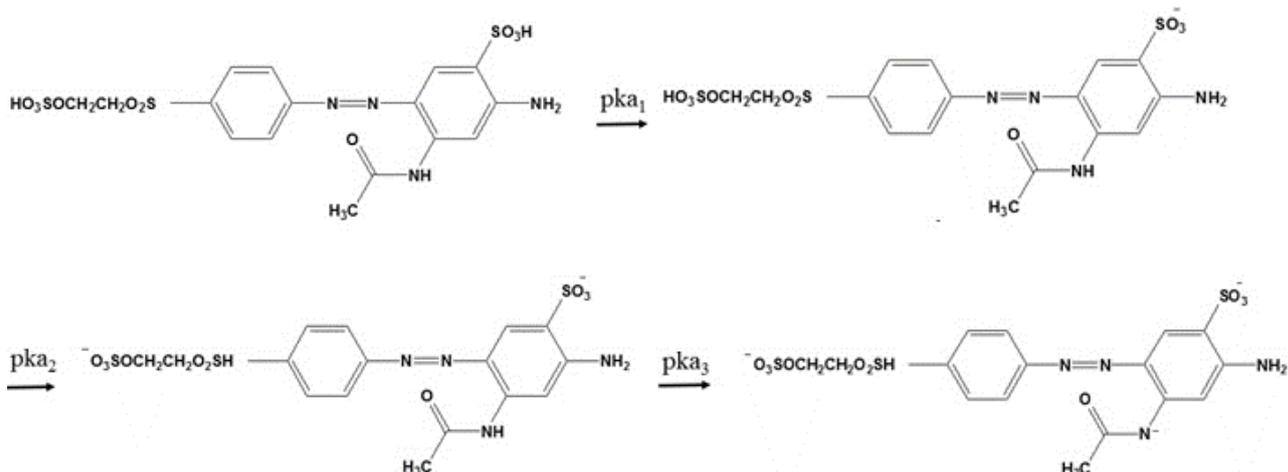
O corante azo utilizado na reação fotocatalítica foi o Remazol Amarelo Ouro (RNL), fornecido pela empresa Dystar. As características do corante estão expostas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Informações do corante RNL.

Características	RNL
Nomenclatura IUPAC	Bis-sódio((4-((2-acetamido-4-amino-5-sulfonatofenil)diaznil)fenil)sulfonil)etilsulfato
Fórmula Molecular	$C_{16}H_{16}N_4O_{10}S_3Na_2$
Massa Molecular	566 g.mol <sup>-1</sup>
$\lambda_{m\acute{a}x}$	411 nm
pKa	3; 3,5; 6

De acordo com a literatura (LUCENA et al., 2017), a molécula do corante RNL sofre três processos de desprotonação, de acordo com os seus valores de pKa

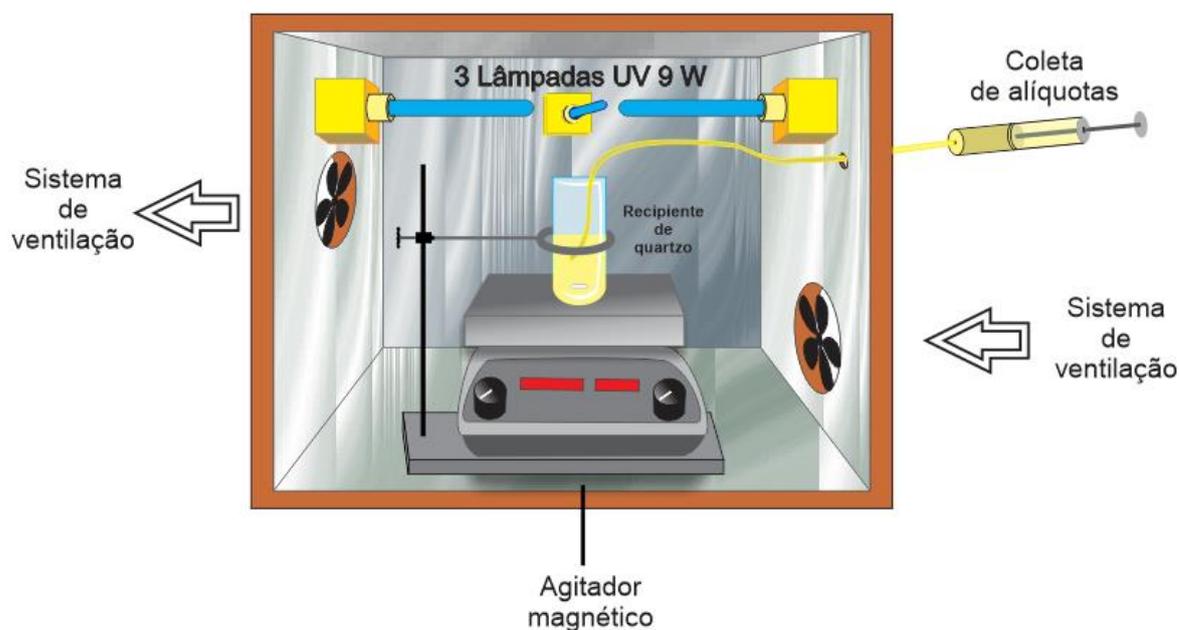
correspondentes a 3, 3,5 e 6. Em pH 3 há a desprotonação do grupo sulfônico, em pH 3,5 o grupo sulfato é desprotonado e em pH 6 há a desprotonação do grupo amida, conforme a Figura 11.



**Figura 11** – Esquema de desprotonação da molécula do corante RNL acidificada em pKa<sub>1</sub> = 3, pKa<sub>2</sub> = 3,5 e pKa<sub>3</sub> = 6 (Fonte: Adapt. LUCENA et al., 2017).

#### 4.3.2 Sistema fotocatalítico

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um sistema fotocatalítico (Figura 12) confeccionado em madeira e revestido internamente com folhas de alumínio.



**Figura 12** – Representação do sistema fotocatalítico (Fonte: Autoria Própria).

Suas dimensões são: 50 cm de comprimento, 50 cm de largura e 50 cm de altura. O sistema é equipado com dois *coolers* em suas laterais, para circulação de ar, e três lâmpadas do tipo UVC 254 nm (4,9 eV) da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9 W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF), localizadas na parte superior do reator. As reações foram realizadas em um reator de quartzo com diâmetro interno de 4,5 cm e capacidade de 150 mL de solução sobre agitação magnética de 450 rpm permanente.

#### 4.4.3 Ensaio fotocatalíticos

Para os ensaios fotocatalíticos (Figura 13), inicialmente preparou-se uma solução com concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  do corante têxtil RNL em seu pH natural (pH 6). Na fotólise, processo no qual há irradiação UVC sobre a solução do corante sem a presença de catalisador, foram utilizados 100 mL do corante, o qual permaneceu sob agitação constante. Nos intervalos de 30, 60, 90 e 120 min foram retirados alíquotas de 5 mL, as quais foram analisadas no espectrofotômetro UV-vis. Tal procedimento consiste em avaliar a contribuição da irradiação na descoloração do corante.

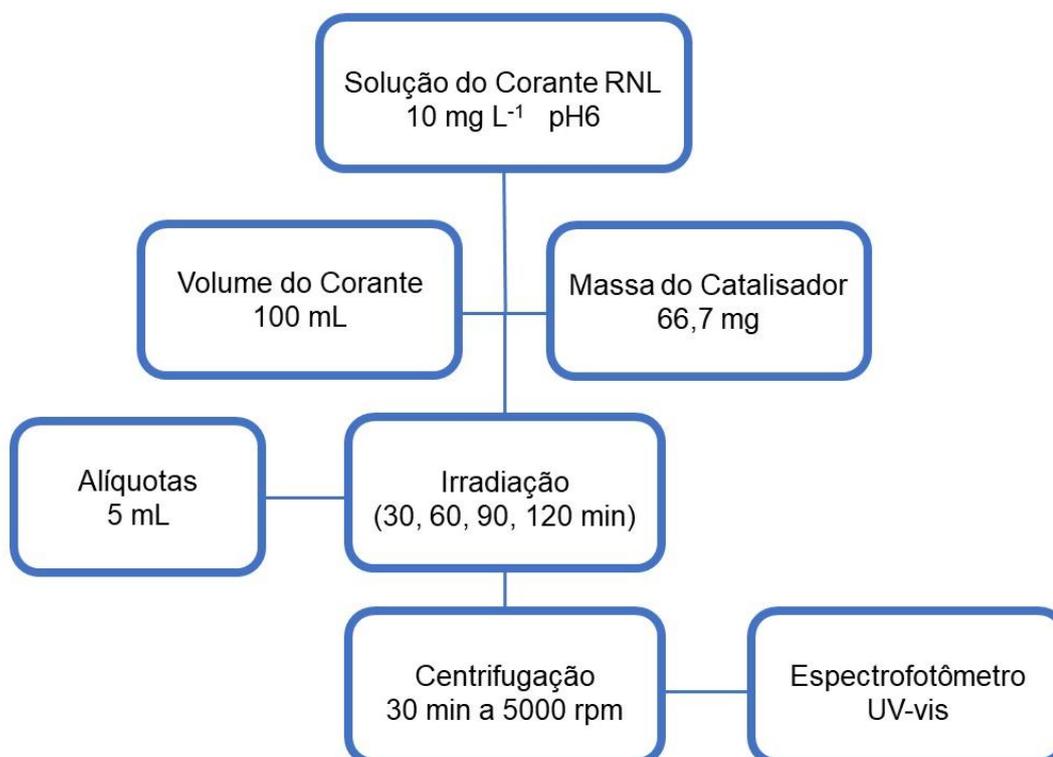


Figura 13 - Fluxograma dos ensaios fotocatalíticos.

Testes com as mesmas condições, citadas anteriormente, foram realizados na ausência da radiação ultravioleta de modo a avaliar a adsorção dos fotocatalisadores. Nos testes fotocatalíticos utilizou-se 100 mL da solução do corante, juntamente com 66,7 mg de cada fotocatalisador – proporção otimizada com base em resultados do grupo de pesquisa em fotocatalise. As soluções foram submetidas à radiação nos intervalos de 30, 60, 90 e 120 min. Após cada tempo foram retiradas alíquotas de 5 mL, as quais foram centrifugadas durante 30 min a 5000 rpm, a temperatura ambiente, armazenadas em frascos âmbar e analisados em um espectrofotômetro UV-vis.

O progresso da descoloração fotocatalítica das soluções foi monitorado através da medida da absorbância em 411 nm, comprimento de onda da banda referente a ligação -N=N- (grupo azo) do corante RNL. O percentual de descoloração da solução do corante foi calculado usando a seguinte equação:

$$\text{Descoloração \%} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Sendo:

$C_i$  = concentração inicial do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ )

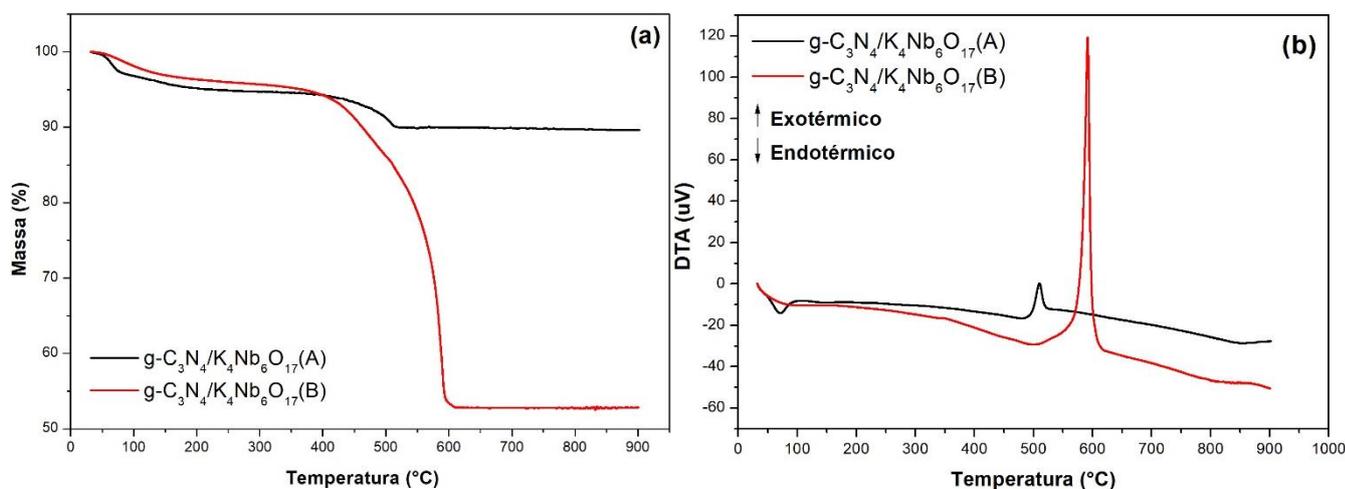
$C_f$  = concentração final do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ )

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento da pesquisa. Serão discutidas as caracterizações do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ , do  $g-C_3N_4$ , das heteroestruturas e das misturas físicas, assim como o desempenho fotocatalítico dos catalisadores na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL) em solução aquosa com concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em pH6.

### 5.1 Análise termogravimétrica (TG/DTA)

As quantidades de  $g-C_3N_4$  formadas na heteroestruturas  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$  e  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$  após a queima do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  com a uréia foram avaliadas mediante as curvas termogravimétricas.



**Figura 14** - Curvas de (a) TG e (b) DTA das amostras  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$  e  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ .

Segunda a literatura (SHIGUIHARA, 2010), é possível observar três eventos de perda massa na curva termogravimétrica do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ , ambos relacionados à saída de água. O primeiro evento de perda de massa (até 80 °C), está relacionado com a saída de moléculas de água adsorvidas da superfície do material. O segundo evento (80 a 220 °C) e o terceiro (220 a 340 °C), estão relacionadas à liberação de moléculas de água intercaladas.

Em relação ao  $g-C_3N_4$ , a análise termogravimétrica disponível na literatura (DONG et al., 2014; XU et al., 2011), evidencia uma única perda acentuada de massa

que ocorre dentro do intervalo de 600 °C a 700 °C, referente a sua decomposição térmica.

Para o  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$ , foi observado no intervalo de 30 a 300 °C a ocorrência de um primeiro processo endotérmico de perda de massa (5%), referente à saída de água e gases adsorvidos, como também de água intercalada na região interlamelar I. A segunda etapa de perda de massa ocorreu entre 300 e 510 °C, com um percentual de 5%, o qual é atribuído à degradação térmica do material orgânico presente na estrutura, confirmado pelo pico exotérmico da DTA em 510° C (Figura 14b).

Quanto ao  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$ , este apresentou também uma perda de massa de 5% ocorrida na faixa de temperatura de 30 a 300 °C, atribuída a saída de moléculas de água e de gases adsorvidos na superfície do material. A segunda etapa está relacionada à degradação térmica do material orgânico (43%) na faixa de 300 a 610 °C, com presença de um pico exotérmico na DTA em torno de 590 °C (Figura 14b).

Como o  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  é um composto inorgânico, conclui-se que os valores de perda de massas nas etapas II de ambos os compostos, referem-se ao  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  formado durante a queima do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  com a uréia. De posse dessa informação, a análise termogravimétrica sugere que as heteroestruturas contêm em massa de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , 5% e 43% para  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$ , respectivamente. Os diferentes eventos térmicos são resumidamente apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Principais etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria das amostras  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$ .

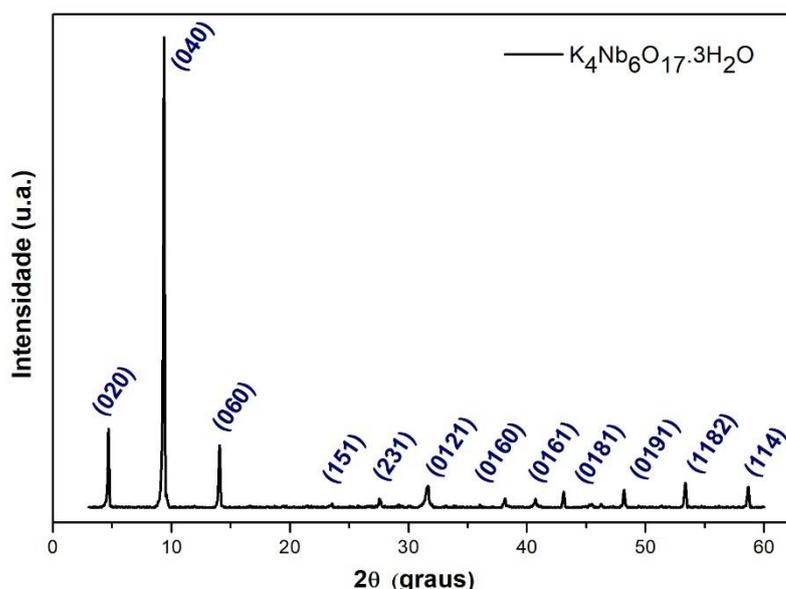
Amostra	Etapas	Perda de Massa	Temperatura	Perda Total
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$	I	5 %	30 – 300 °C	10 %
	II	5 %	300 – 510 °C	
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$	I	5 %	30 – 300 °C	48 %
	II	43 %	300 - 610 °C	

Vale salientar que as heteroestruturas sintetizadas apresentaram perdas de massa referentes a combustão do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a temperaturas inferiores, diferentemente do exposto na literatura (LI et al., 2014), indicando que a estabilidade térmica das heteroestruturas é um pouco menor do que a do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puro. Tal resultado pode ser

atribuído à presença do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ , que pode adsorver e ativar o oxigênio atmosférico, oxidando o g- $C_3N_4$  a temperaturas relativamente baixas, semelhante ao que foi encontrado na literatura (LI et al., 2015).

## 5.2 Difração de raios – X (DRX)

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 15, indica que, quando sintetizado, o  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  foi formado sem fase secundária e apresenta estrutura ortorrômbica, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1297 (HONORIO, 2014). Os picos principais registrados em aproximadamente  $4,7^\circ$ ,  $9,4^\circ$ ,  $14,1^\circ$ ,  $53,4^\circ$  e  $58,5^\circ$  correspondem aos respectivos planos (hkl), (020), (040), (060), (0121), (1182), (114).



**Figura 15** - Difratograma de raios-X do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .

Os valores dos espaçamentos interlamelares (d) calculados para o hexaniobato de potássio triidratado, sintetizado neste trabalho foram  $d_{020} = 1,82$  nm,  $d_{040} = 0,96$  nm e  $d_{060} = 0,63$  nm. Estes resultados são compatíveis com vários apresentados na literatura (GASPERIN et al., 1982, BIZETO, 2003, SHIGUIHARA, 2004 e SHIGUIHARA, 2010).

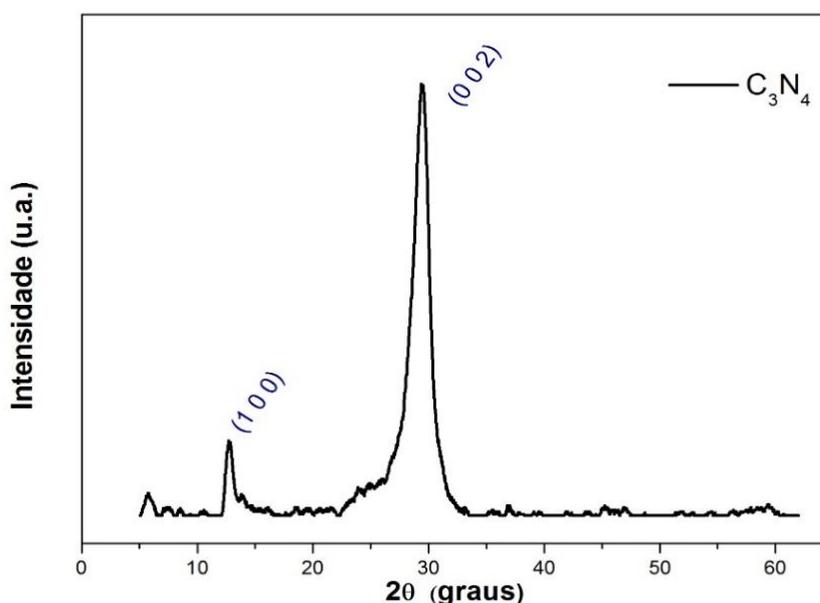
Com o cálculo da largura a meia altura (FWHM) do pico de difração de maior intensidade (040) foi possível verificar a ordem a longo alcance e o tamanho de cristalito do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ . Os valores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valor de FWHM e tamanho de cristalito do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .

Sistema	B (°)	B (rad)	$\beta$ (rad)	$2\theta$ (°)	$\theta$ (°)	$\bar{t}$ (nm)
$K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$	0,1504	0,0026	0,0015	9,4	4,7	905,9

Nota-se que o valor de FWHM e o tamanho de cristalito estão coerentes com a literatura (HONORIO, 2014). Segundo a equação de Scherrer, o tamanho do cristalito é inversamente proporcional ao FWHM, o que evidencia um perfil intenso e estreito dos picos sugerindo alta cristalinidade do material e elevada organização a longo alcance.

O g- $C_3N_4$  (Figura 16) apresenta dois picos de difração distintos que aparecem em  $13,1^\circ$  e  $27,4^\circ$ , os quais são indexados aos planos de difração (100) e (002) respectivamente, segundo a ficha cristalográfica JCPDS 87-1526 (LI et al., 2014). O primeiro pico, de intensidade fraca é gerado em virtude do plano ordenado de unidades de tri-s-triazina, com espaçamento interlamelar ( $d_{100}$ ) de 0,675 nm. Quanto ao pico forte, este é atribuído ao empilhamento interplanar do sistema aromático conjugado. A distância de empilhamento ( $d_{002}$ ) das unidades aromáticas é de 0,322 nm. Os valores calculados dos espaçamentos estão corretos com os valores encontrados na literatura (TAY et al., 2016).

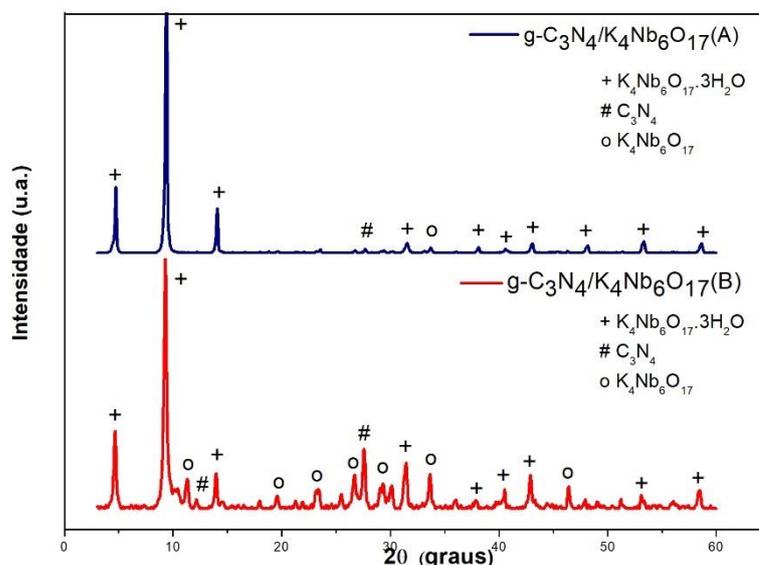
Figura 16 - Difratograma de raios-x do g- $C_3N_4$ .

O valor de FWHM e o tamanho do cristalito do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram calculados segundo a metodologia descrita anteriormente, tomando como referência o plano (002). Observa-se que o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possui um valor de largura a meia altura alto e um tamanho de cristalito pequeno, comparando-se aos valores calculados para o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O. Os resultados apontam uma desorganização a longo alcance, sem desconsiderar que o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresenta uma certa organização direcional sobre o eixo de empilhamento das lamelas, como também uma estrutura com caráter amorfo, por se tratar de um material polimérico.

**Tabela 6** - Valor de FWHM e tamanho de cristalito do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Sistema	B (°)	B (rad)	β (rad)	2θ (°)	θ (°)	$\bar{t}$ (nm)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1,9294	0,0337	0,0336	27,4	13,7	4,25

No caso das heteroestruturas, observou-se a presença de picos de difração característicos da combinação do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O com o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figura 17). A formação de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nos sistemas não alterou as posições dos picos de difração do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O, o que evidencia que este não foi incorporado à rede do hexaniobato de potássio (Xu et al, 2015). Com o aumento da proporção mássica de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a intensidade do pico de difração mais forte (002) do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tornou-se mais acentuada. Além disso, para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B) observou-se a formação da fase secundária K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> anidra devido à calcinação.



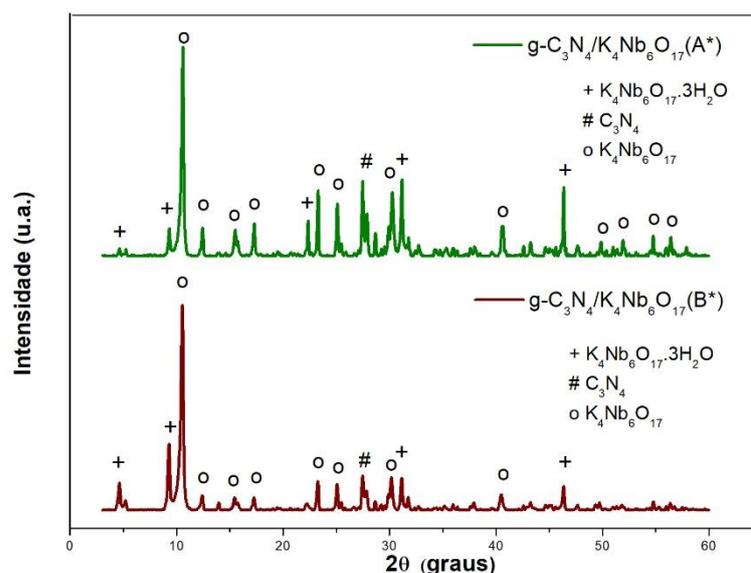
**Figura 17** - Difratomogramas de raios-x das heteroestruturas g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A) e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B).

**Tabela 7** - Valores de FWHM e tamanhos de cristalitos das heteroestruturas.

Sistema	B (°)	B (rad)	$\beta$ (rad)	2 $\theta$ (°)	$\theta$ (°)	$\bar{t}$ (nm)
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A)</b>	0,2165	0,0038	0,0032	9,3	4,7	437,2
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B)</b>	0,3291	0,0057	0,0053	9,3	4,7	261,5

O aumento da quantidade de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas heteroestruturas promoveu um aumento no valor de FWHM (Tabela 7), indicando que a inserção acarreta em uma menor organização a longo alcance. Quanto aos valores de tamanho de cristalito, estes diminuíram, provavelmente porque o material vai se tornando menos cristalino.

Nos difratogramas das misturas físicas (Figura 18) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*) e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*), observou-se a coexistência das fases hidratada e anidra do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, em virtude do aquecimento secundário, e a presença do pico de difração (002) do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Figura 18** - Difratograma de raios-x das misturas físicas g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*) e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*).**Tabela 8** - Valores de FWHM e tamanhos de cristalitos das misturas físicas.

Sistema	B (°)	B (rad)	$\beta$ (rad)	2 $\theta$ (°)	$\theta$ (°)	$\bar{t}$ (nm)
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A*)</b>	0,2615	0,0045	0,0039	10,6	5,3	348,2
<b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B*)</b>	0,3139	0,0055	0,0051	10,6	5,3	272,8

As misturas físicas apresentaram valores de FWHM compatíveis aos estimados para as heteroestruturas, apontando que o aumento de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas amostras,

promovem uma menor organização do sistema a longo alcance. Quanto ao tamanho do cristalito, observou-se valores próximos para a heteroestrutura g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B) e a mistura g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*), semelhança que não foi observada entre a heteroestrutura g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A) e a mistura física g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*). Tal diferença deve-se ao fato da influência do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre os materiais, visto que na síntese da heteroestrutura g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A), a formação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ocorre sobre o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> que já é cristalino, enquanto que na síntese da mistura física g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*) utiliza-se o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> previamente sintetizado, cuja estrutura é amorfa, levando a uma diminuição da cristalinidade do sistema.

### 5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

O espectro vibracional na região do infravermelho do hexaniobato de potássio é apresentado na Figura 19.

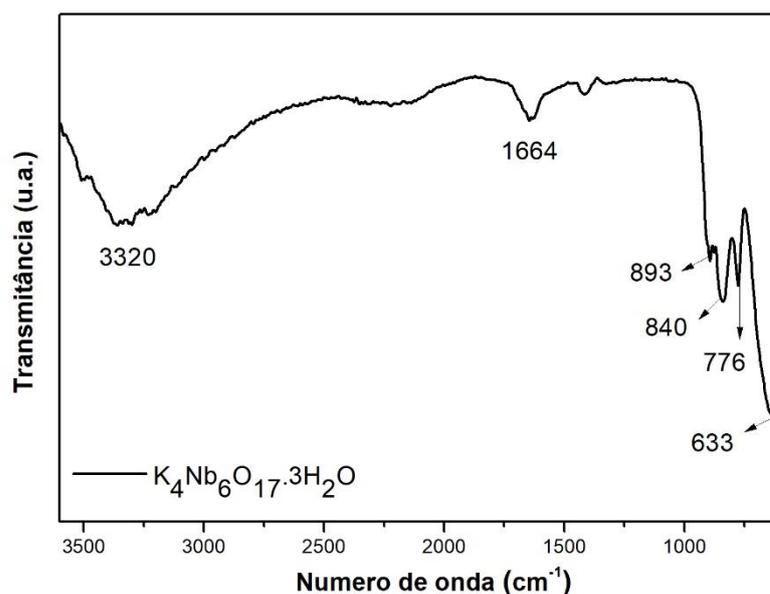
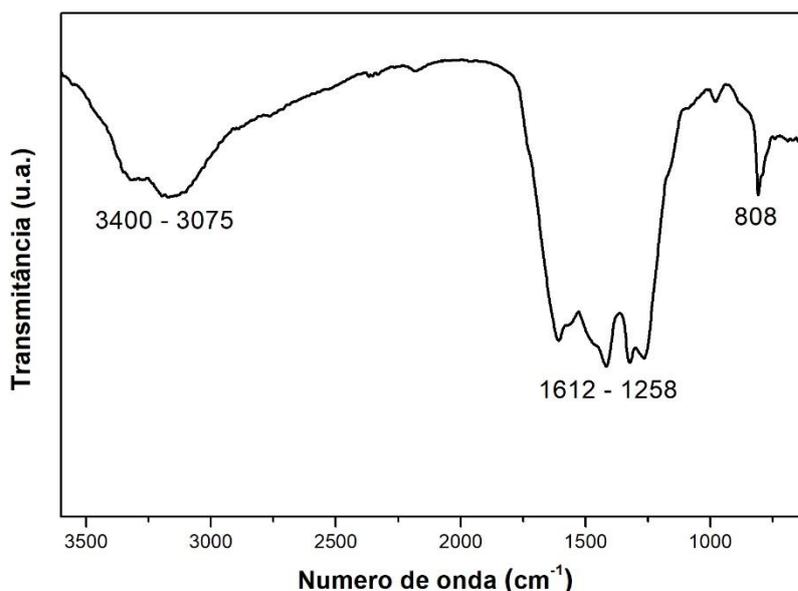


Figura 19 - Espectro de absorção na região do infravermelho do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O.

Foram observadas bandas em 3320 e 1664 cm<sup>-1</sup> relacionadas respectivamente ao estiramento dos grupos OH das moléculas de água de hidratação e ao modo vibracional de deformação das moléculas de água adsorvidas (SHIGUIHARA, 2004). As bandas observadas na região entre 700 a 500 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas aos octaedros levemente distorcidos (distorção da ligação Nb-O no interior da estrutura lamelar), enquanto que as bandas que aparecem na faixa de 840-776 cm<sup>-1</sup> são atribuídas as

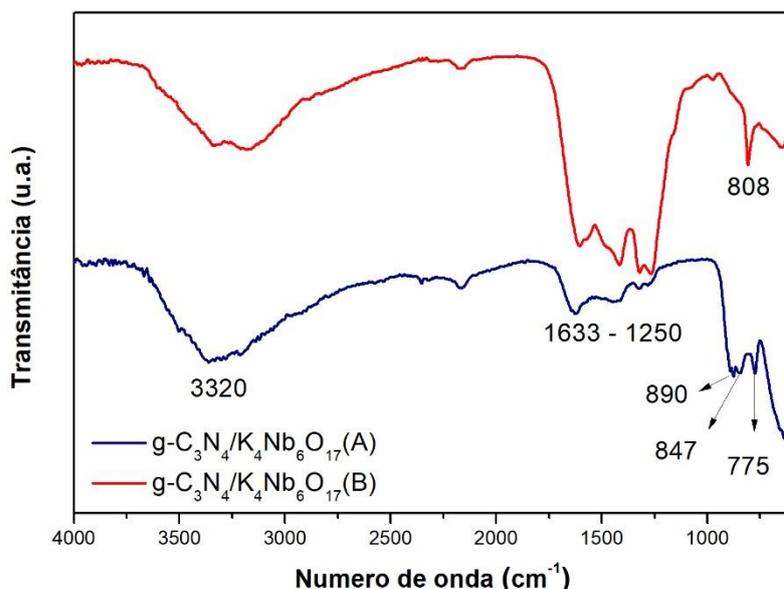
vibrações referentes as distorções das ligações Nb-O com direcionamento tendendo para o interior das lamelas, ditos octaedros altamente distorcidos (SHIGUIHARA, 2004; HONORIO, 2014). Os octaedros altamente distorcidos são caracterizados por curtas ligações Nb-O, evidenciado na banda de absorção em aproximadamente  $893\text{ cm}^{-1}$ . Estas ligações apresentam uma ordem próxima a dois (ZHANG et al, 2013; LIU et al, 2003; SHIGUIHARA, 2010).

No espectro do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Figura 20) foi possível identificar todas as bandas características do material, isto é, várias bandas de absorção na região entre  $1612\text{-}1258\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de estiramento de C=N ou C-N. A banda em  $808\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração característica da s-triazina. A banda de absorção larga localizada na faixa de  $3400\text{ a }3075\text{ cm}^{-1}$  é originada da vibração de estiramento de componentes de N-H, associados com grupos amino não condensados (DONG et al., 2011; ZHANG et al., 2012; WANG et al., 2012).



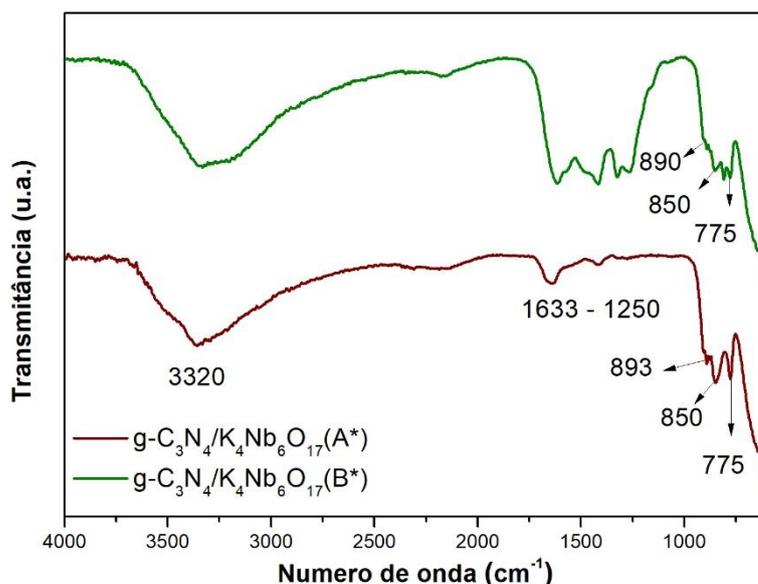
**Figura 20** - Espectro de absorção na região do infravermelho do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

Os espectros mostrados na Figura 21, correspondem às heteroestruturas  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$ . Observa-se a presença das bandas de absorção típicas do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Além disso, as intensidades relativas das bandas de absorção aumentam do  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$  para  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$ , em virtude do aumento da quantidade de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  nos compostos. Casos semelhantes foram encontrados na literatura (ZHANG et al. 2013).



**Figura 21** - Espectros de absorção na região do infravermelho de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A) e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B).

Os espectros mostrados na Figura 22, correspondem às misturas físicas g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*) e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*). Assim como as heteroestruturas, observa-se a presença das bandas de absorção típicas do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O. O aumento percentual de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nas misturas físicas promoveu a definição das bandas características deste no g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*), em comparação com o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*), que apresenta bandas típicas do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O mais acentuadas.



**Figura 22** - Espectros de absorção na região do infravermelho de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*) e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*).

## 5.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

A partir das curvas de absorção, conforme apresentadas na Figura 23, foram calculados os valores do *band gap* das amostras utilizando o método descrito por WOOD e TAUC (1972).

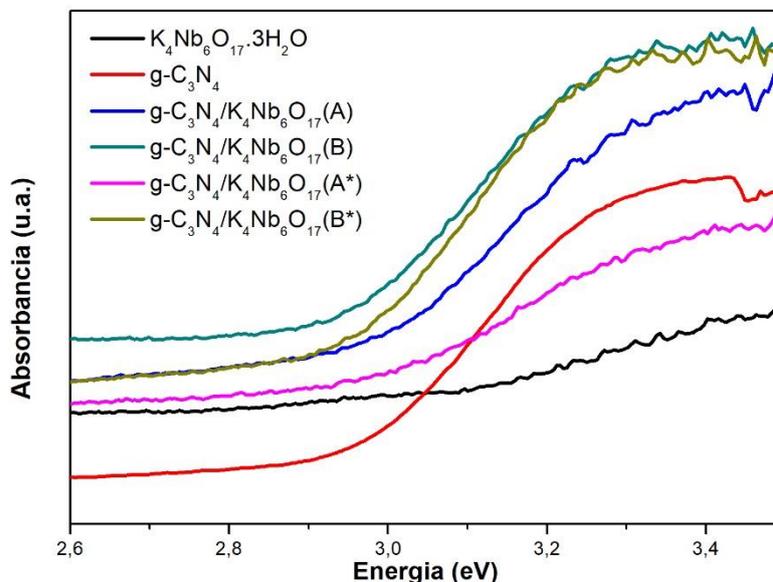


Figura 23 – Espectros de absorção da região ultravioleta e visível dos catalisadores.

Os valores de *band gap* dos fotocatalisadores sintetizados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de *band gap* dos catalisadores.

Sistema	$E_g$ (eV)
$K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$	3,3
g- $C_3N_4$	2,7
g- $C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}$ (A)	2,8
g- $C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}$ (B)	2,7
g- $C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}$ (A*)	2,8
g- $C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}$ (B*)	2,7

Os valores de absorções de comprimentos de onda das amostras de  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  e g- $C_3N_4$ , indicam que os mesmos absorvem radiação na região do ultravioleta e visível, respectivamente. A incorporação do g- $C_3N_4$  ao  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ ,

mesmo em quantidades pequenas, que é o caso do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A) e da mistura física g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*) já garante a capacidade de absorção na região do visível, por reduzir o E<sub>g</sub> de 3,3 eV para 2,8 eV (Tabela 9). Já as amostras g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B) e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*), as quais possuem cerca de 43% de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresentam E<sub>g</sub> de 2,7 eV. Tais evidências confirmam que a junção entre o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tendem a diminuir o E<sub>g</sub> dos materiais e fazer com que elas absorvam radiação na região do espectro correspondente ao visível.

## 5.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman e a espectroscopia do infravermelho geralmente são técnicas complementares, visto que um tipo de vibração pode ser observado em uma das caracterizações, mas não na outra. Além do mais, uma vantagem da espectroscopia raman é que bandas relacionadas às moléculas de água são fracas o suficiente para não interferir na análise dos espectros.

O espectro Raman foi registrado para todas as amostras, contudo, só foi possível analisar o espectro referente ao K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O (Figura 24), uma vez que os demais apresentaram muita interferência, devido a presença de fluorescência, impossibilitando suas interpretações.

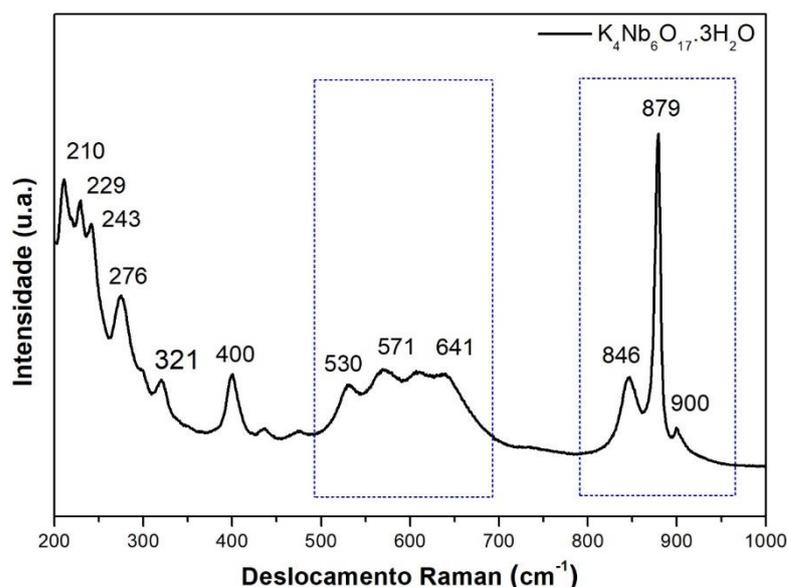


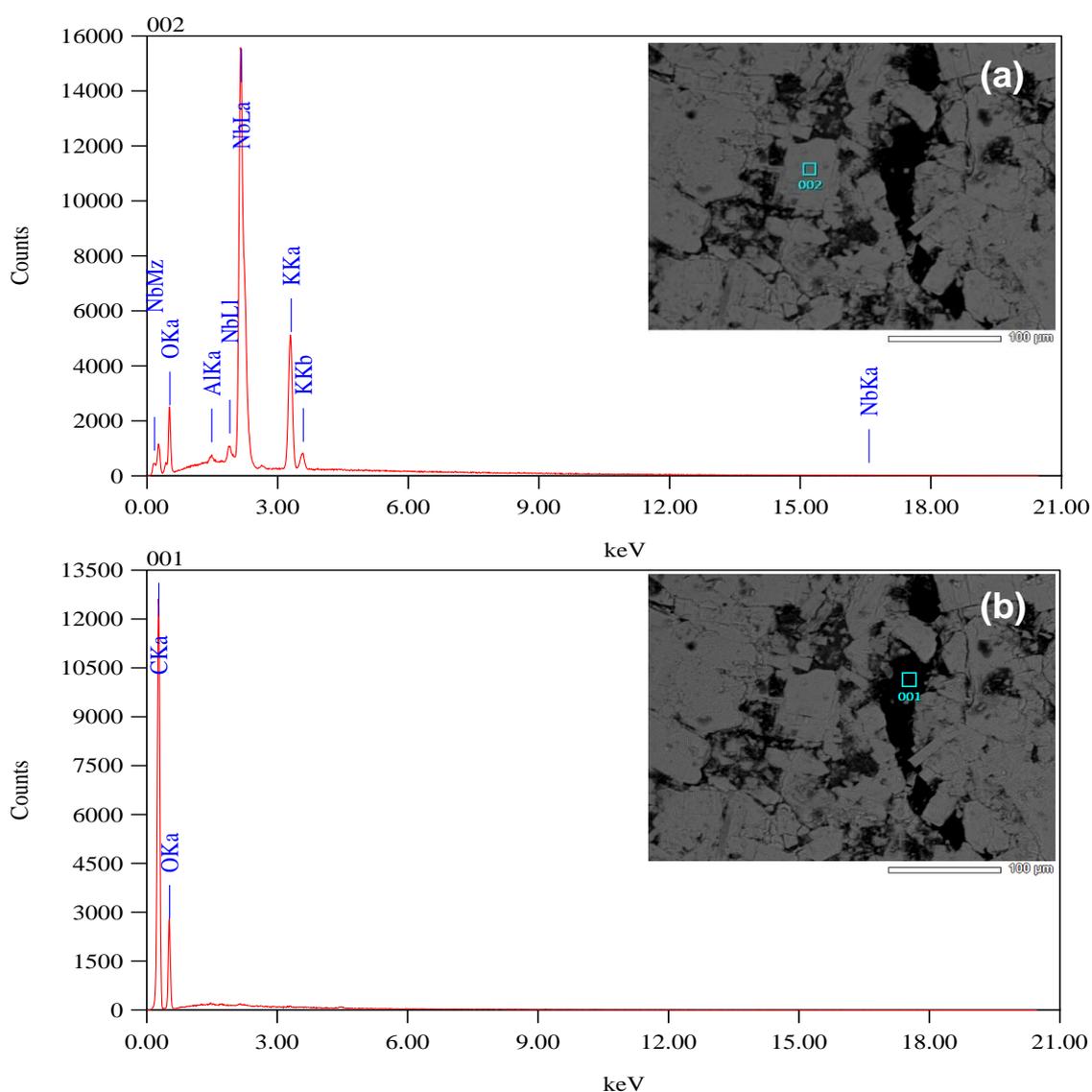
Figura 24 – Espectro Raman do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O

É possível observar no espectro do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O regiões distintas, em função dos modos vibracionais ativos no raman, correntes com a literatura (JEHNG et

al., 1991; MACZKA et al., 2011; SHIGUIHARA, 2004). A região localizada entre 500-700  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao modo vibracional de estiramento da ligação Nb-O dos octaedros com baixo grau de distorção. As bandas entre 950-800  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao modo vibracional de estiramento da ligação Nb-O dos octaedros com alto grau de distorção. Por fim, as demais bandas do espectro correspondem à deformação angular das ligações Nb-O-Nb.

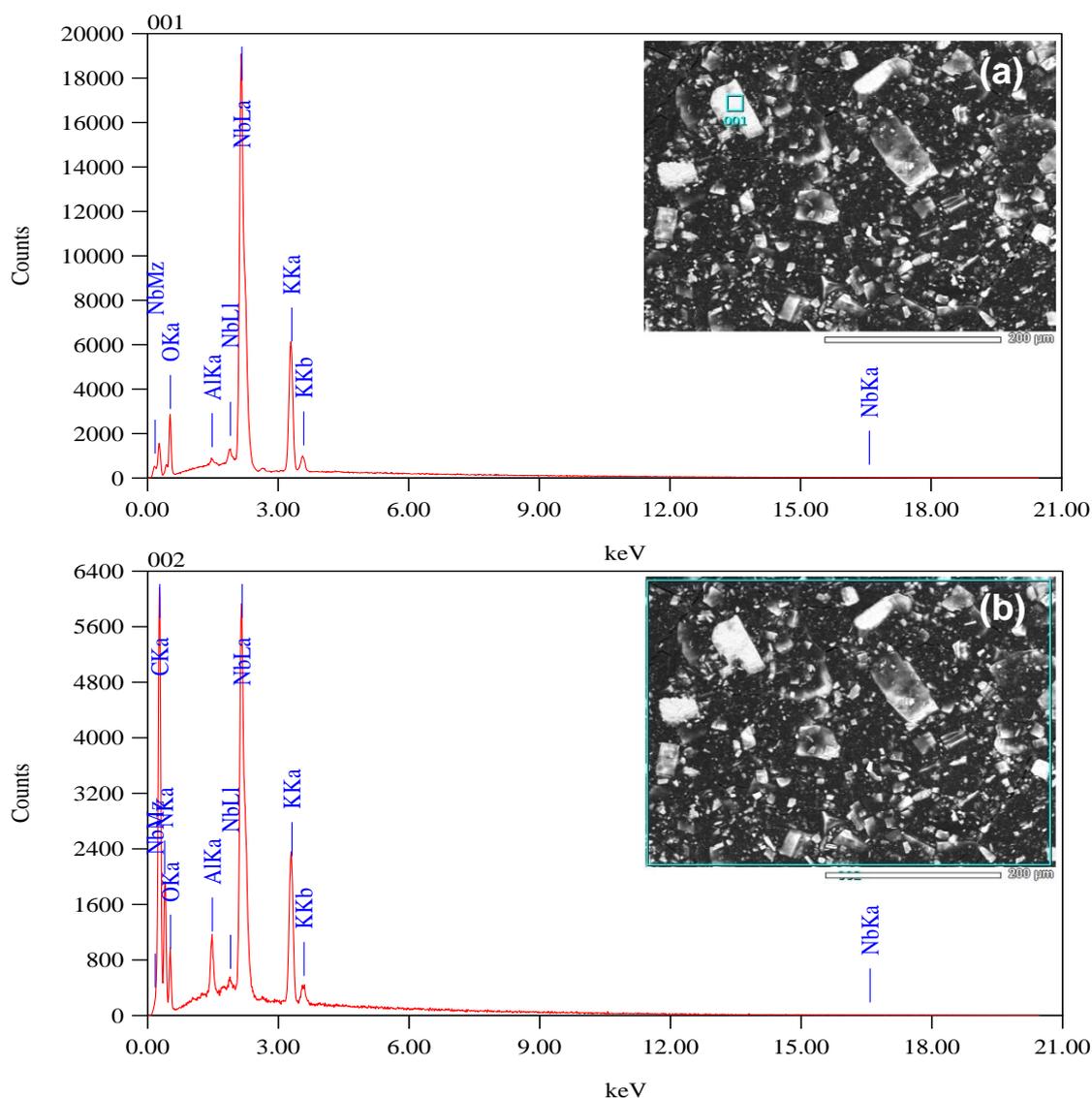
## 5.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A Figura 25 apresenta a imagem e o espectro de EDX do  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$ .



**Figura 25** – Espectros de EDX do  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A})$  em (a) região clara (b) região escura.

Observa-se na região clara (Figura 25a) a presença predominantemente de picos referentes ao nióbio (Nb) e ao potássio (K), ambos elementos químicos constituintes do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ . Enquanto que na região escura (Figura 25b), observa-se a presença do elemento carbono (C). Tais resultados reforçam que a  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$  apresenta uma maior quantidade de  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ , em relação do  $g-C_3N_4$ . Todavia, também sugere que as partículas de do hexaniobato de potássio estejam dispersas sobre o  $g-C_3N_4$ .



**Figura 26** – Espectros de EDX do  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$  em (a) região clara (b) região escura.

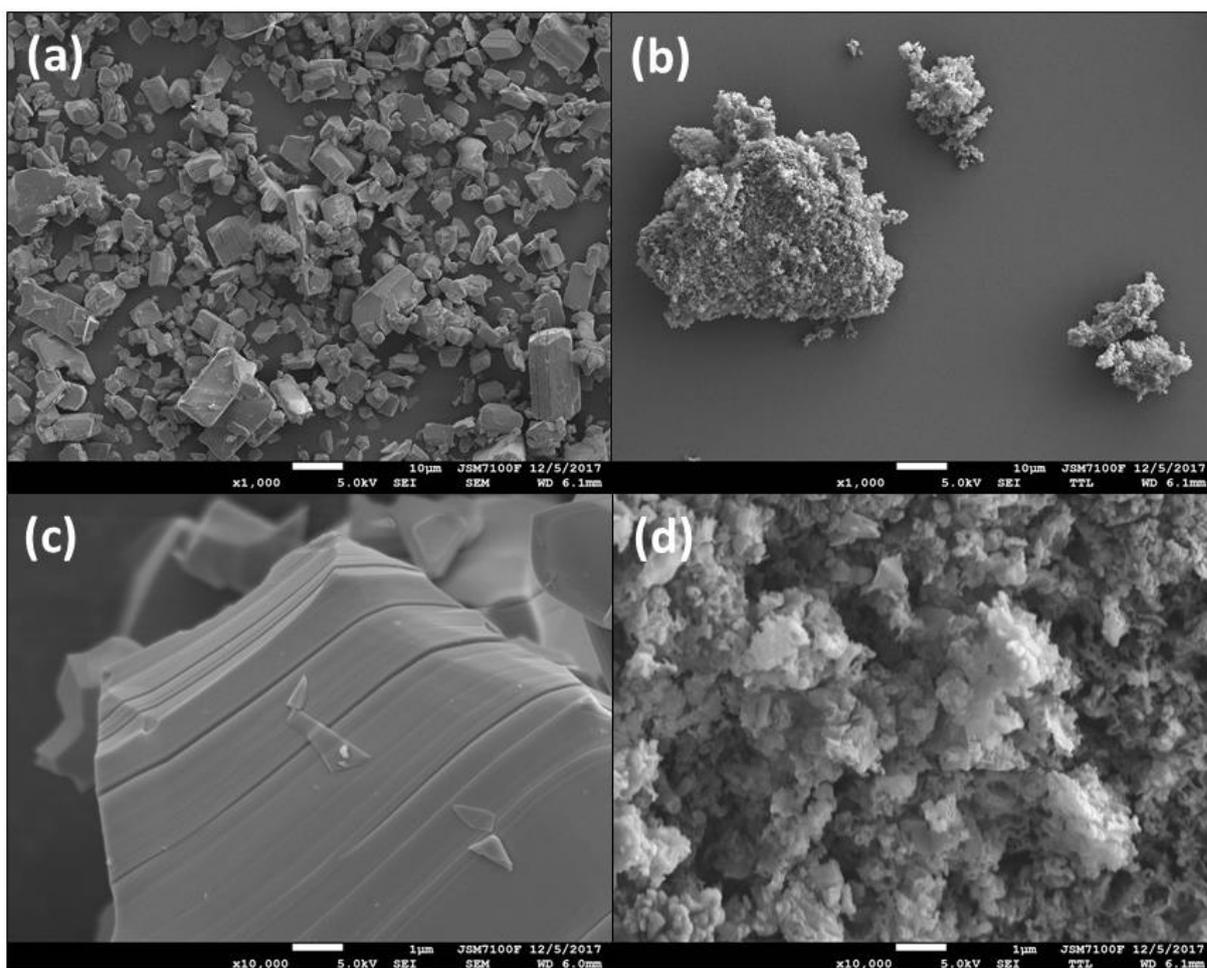
Quanto ao  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ , também se observa na região clara (Figura 26a) a presença dos elementos químicos nióbio (Nb) e potássio (K). Contudo, ao ampliar o campo de detecção (Figura 26b), nota-se a presença de picos característicos de carbono (C) e de nitrogênio (N). Logo, acredita-se mais uma vez,

que na heteroestrutura g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B) há uma maior quantidade de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e que este se encontra sobre as partículas do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O. Vale salientar que a presença do alumínio (Al) nos EDX se deve ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usado durante a calcinação dos materiais.

### 5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para observar a morfologia das partículas dos fotocatalisadores, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com diferentes ampliações, apresentadas nas figuras a seguir.

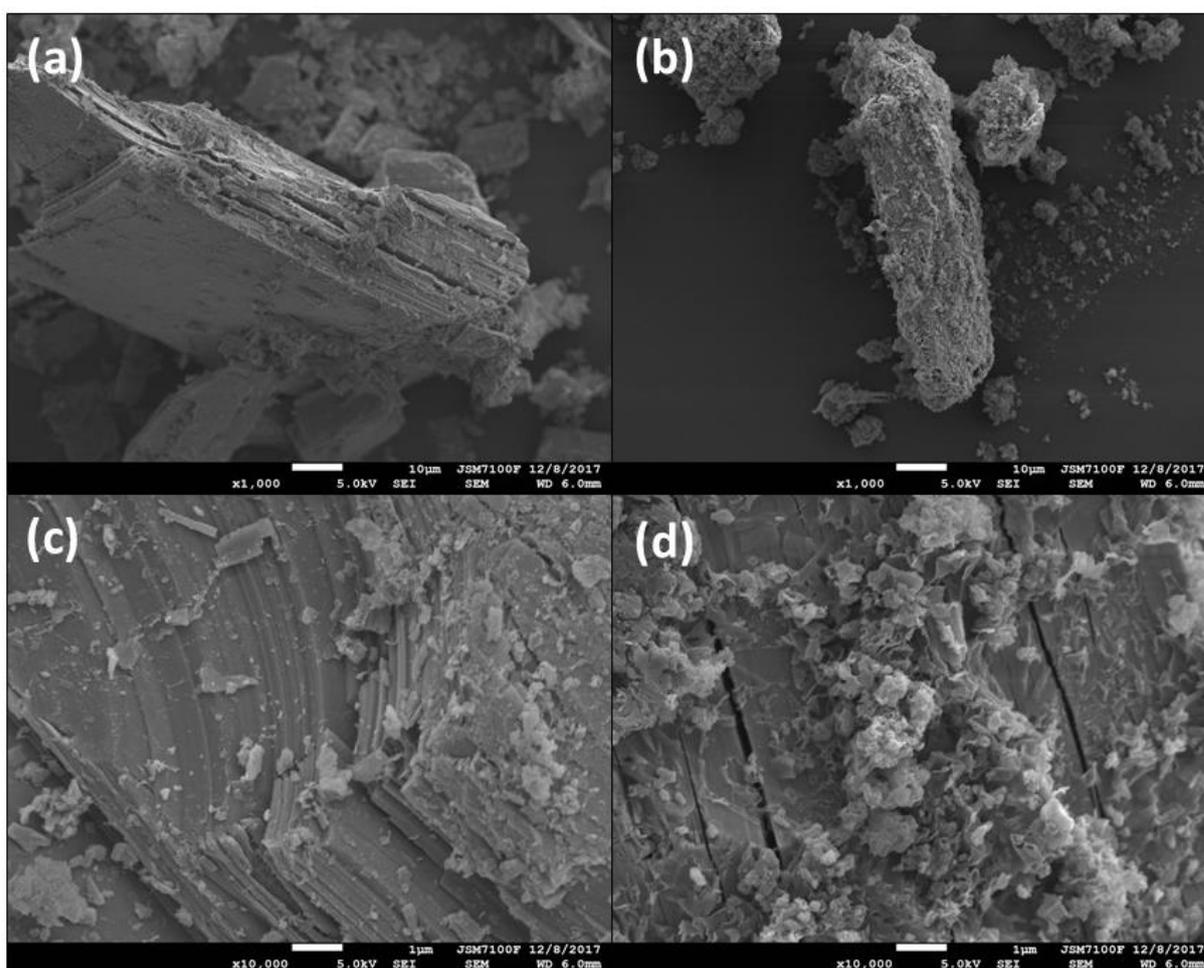
Na micrografia do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O com ampliação de 1.000 x (Figura 27a) é possível observar um aglomerado de partículas de diferentes tamanhos. Ao ampliar-se o campo, visualiza-se partículas de aspecto liso e a presença de placas devido a estrutura lamelar do hexaniobato de potássio. Resultado parecido foi observado na literatura (DUARTE et al., 2014; LIANG et al., 2013).



**Figura 27** – Micrografias do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O (a) 1.000 x (c) 10.000 x e do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b) 1.000 x (d) 10.000 x.

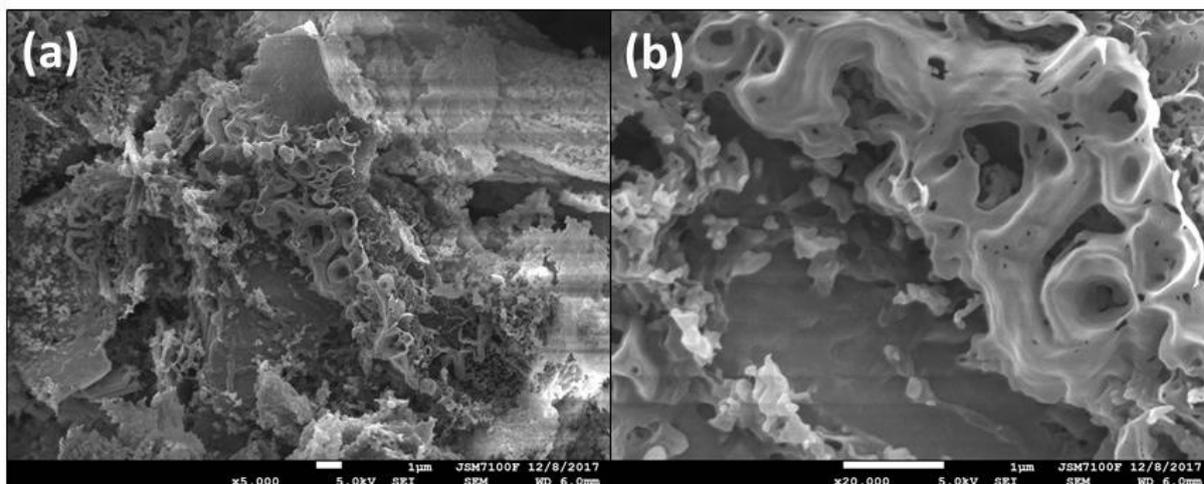
Diferentemente do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ , o  $g-C_3N_4$  apresenta uma morfologia do tipo esponjosa (Figura 27d), em virtude da sobreposição e consequente aglomeração das placas típicas da estrutura lamelar do nitreto de carbono grafítico (LI et al., 2017).

A Figura 28 apresenta as micrografias das heteroestruturas  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$  e  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ . Observa-se em ambas a formação do  $g-C_3N_4$  sobre a superfície das partículas do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  e não o inverso, como é reportado em alguns trabalhos (ZHU et al., 2017), cujo o intuito era a deposição de óxidos sobre o  $g-C_3N_4$ . Para o  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ , composto com 43% de  $g-C_3N_4$ , observa-se uma maior quantidade deste na superfície.



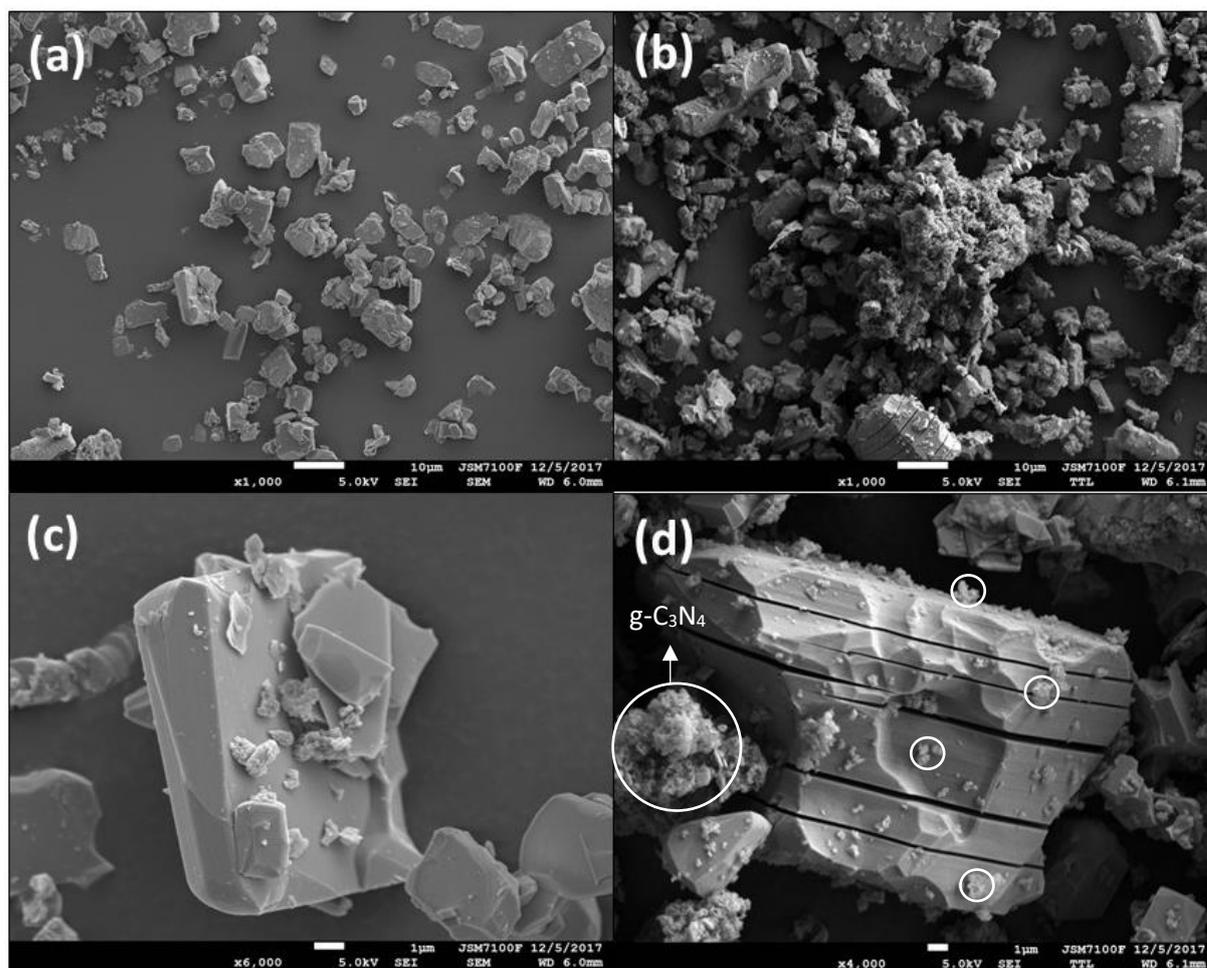
**Figura 28** – Micrografias do  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$  (a) 1.000 x (c) 10.000 x e do  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$  (b) 1.000 x (d) 10.000 x.

Outras micrografias do  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$  com ampliações de 5.000 x e 20.000 x são expostas na Figura 29, evidenciando o crescimento das folhas do  $g-C_3N_4$  sobre o material, cuja estrutura assemelha-se a uma flor (DINGLONG et al., 2017).



**Figura 29** – Micrografias do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B) (a) 5.000 x e (b) 20.000 x.

A Figura 30 apresenta as imagens de MEV das misturas físicas entre o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, resultando nos compostos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*) e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*).



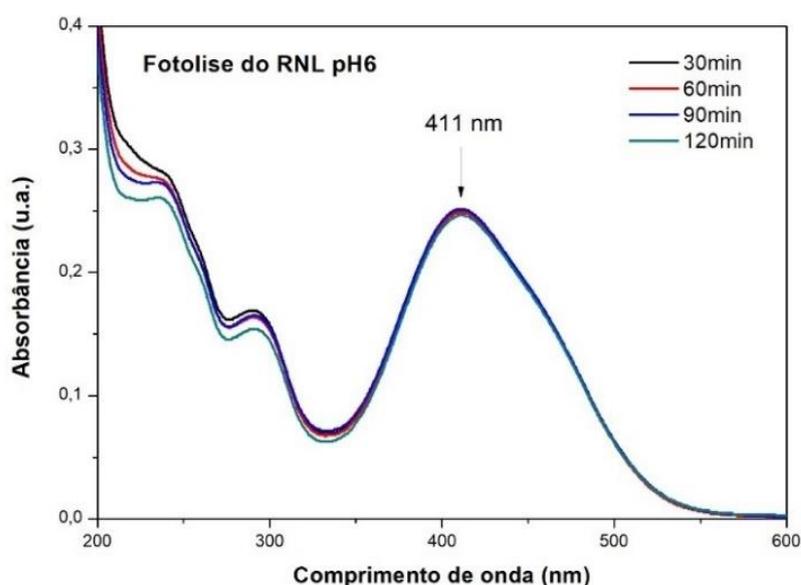
**Figura 30** – Micrografias do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(A\*) (a) 1.000 x (c) 6.000 x e do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B\*) (b) 1.000 x (d) 4.000 x.

Com uma ampliação de 1.000 x, observa-se em ambas misturas físicas um aglomerado de partículas do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  e do  $g-C_3N_4$ , quais são praticamente indistinguíveis. Ao ampliar-se uma determinada região, nota-se pequenas partículas de  $g-C_3N_4$  segregadas sobre a superfície do niobato, as quais se encontram em menor quantidade quando comparado com as heteroestruturas.

### 5.8 Aplicação dos fotocatalisadores na descoloração da solução do corante remazol amarelo ouro

As eficiências fotocatalíticas dos pós de  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ ,  $g-C_3N_4$ , das heteroestruturas e das misturas físicas foram avaliadas frente à descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL) em solução aquosa e quantificadas a partir do espectro de absorção da solução deste corante. O processo da descoloração fotocatalítica das soluções foi acompanhado através da medida da absorbância no comprimento de onda na região de 411 nm, a qual corresponde ao máximo de absorção do corante na região do visível, atribuída ao comprimento de onda da ligação  $-N=N-$ , o grupo cromóforo azo. (SALES et al., 2014).

A descoloração do corante em função da irradiação (fotólise), sem uso do catalisador, foi quantificada e observou-se que quase não houve diminuição significativa das bandas de absorção do corante, havendo apenas 1% de descoloração após 120 min (Figura 31).

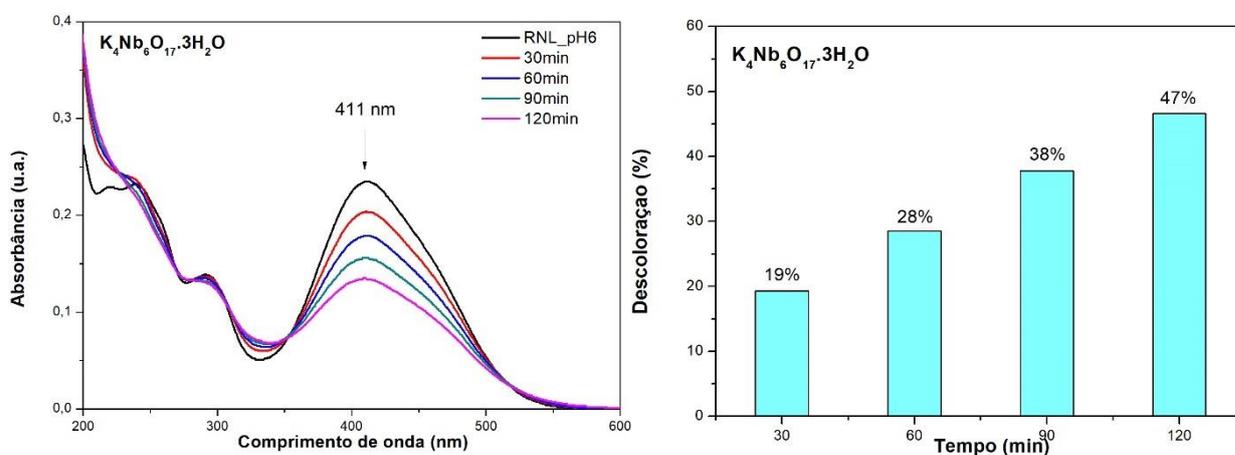


**Figura 31** - Espectros de UV- vis do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC sem catalisador.

Os testes de adsorção com os catalisadores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O em pH 6 revelaram que após 120 min não houve adsorção, visto que o corante RNL exerce pouca interação com os catalisadores, sugerindo que a reação esteja ocorrendo através de um mecanismo de descoloração indireto.

A Figura 32 apresenta os espectros de UV-vis obtidos para a descoloração do corante RNL em pH6 utilizando o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O nos tempos de 30, 60, 90 e 120 min de irradiação. Observou-se que o niobato provocou a diminuição gradativa da banda em 411 nm ao logo do tempo de exposição a irradiação. Os resultados quantitativos indicam uma eficiência de 47% de descoloração no tempo de 120 min.

A eficiência fotocatalítica do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O pode ser atribuída a sua estrutura cristalina, a qual é constituída por lamelas negativas de octaedros NbO<sub>6</sub> distorcidos neutralizadas pelos íons potássio presentes nas regiões interlamelares. Durante o processo de irradiação, são formados pares elétron-buraco tanto nas regiões interlamelares quanto na superfície do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O. Os buracos podem aprisionar grupos OH<sup>-</sup> e conseqüentemente formar radicais hidroxila, os quais são capazes de promover a decomposição oxidativa das moléculas do corante (ZHANG et al., 2009).

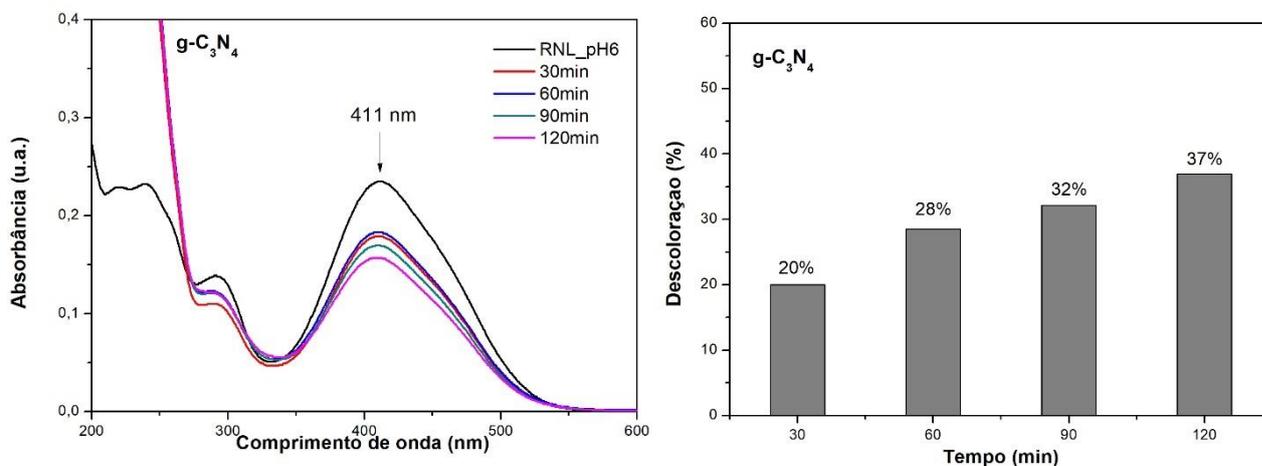


**Figura 32** - Descoloração do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·3H<sub>2</sub>O.

A Figura 33 apresenta os espectros de UV-vis obtidos para a descoloração do corante RNL em pH 6, utilizando o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Em termos quantitativos, pode-se observar que o catalisador apresentou um grau de descoloração de 37% após 120 min.

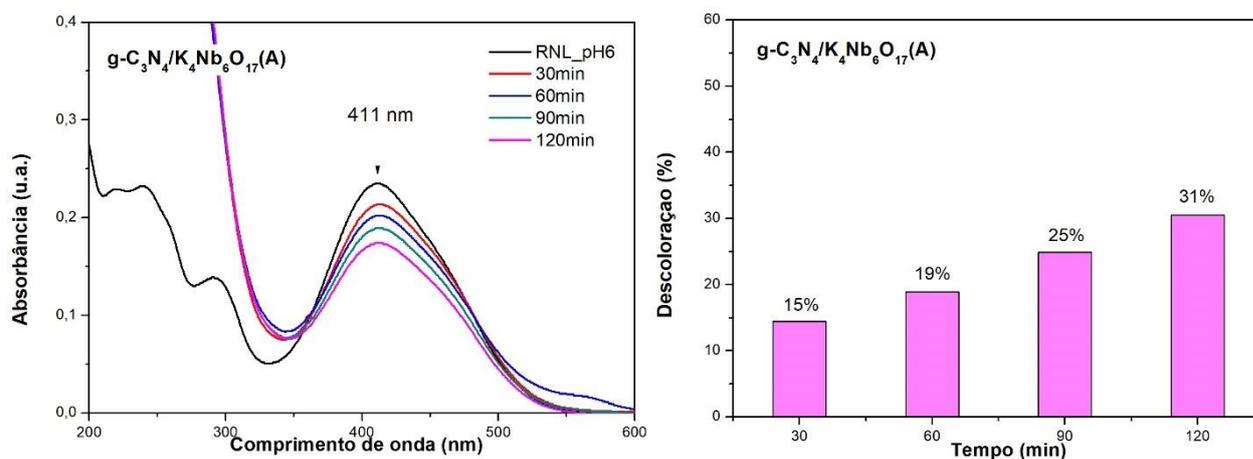
De acordo com a literatura, a eficiência fotocatalítica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> está intrinsecamente relacionada com a elevada taxa de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados (MARTIN et al., 2014), implicando na porcentagem de

descoloração do corante ser inferior ao que é atribuído a ação fotocatalítica do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .



**Figura 33** - Descoloração do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador  $g-C_3N_4$ .

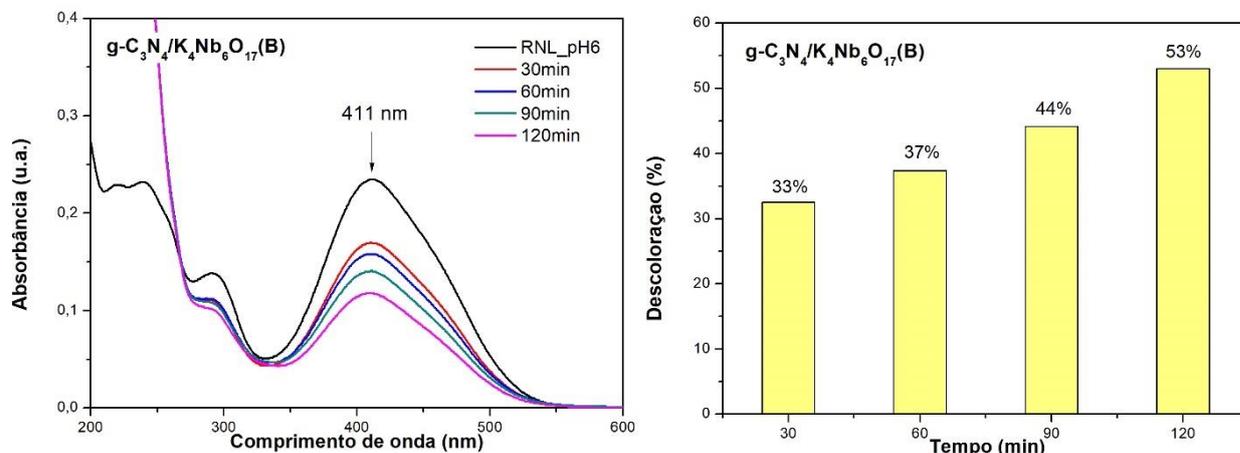
Para o  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$ , foi observado uma descoloração de 31% após 120 min (Figura 34). A baixa descoloração, quando comparada com o  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  e  $g-C_3N_4$ , pode estar relacionada com a menor interação interfacial entre os semicondutores presentes na heteroestrutura, devido a pouca quantidade de  $g-C_3N_4$ , a qual não foi suficiente para melhorar o desempenho do fotocatalisador.



**Figura 34** - Descoloração do corante RNL após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(A)$ .

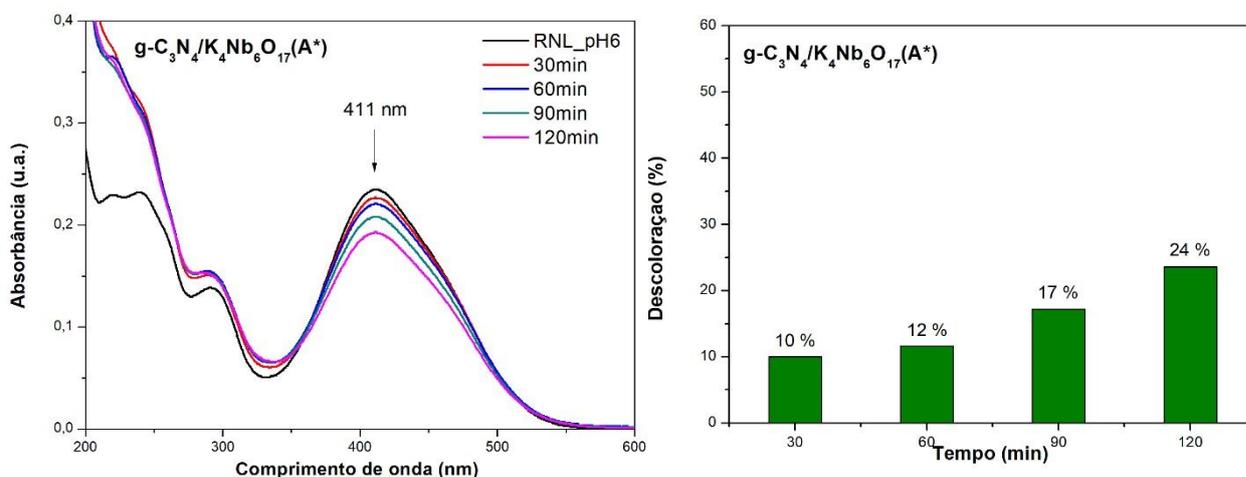
Um resultado mais significativo foi observado para o  $g-C_3N_4/K_4Nb_6O_{17}(B)$ , conforme mostra a Figura 35. Em 120 min, a heteroestrutura exibiu 53% de fotodescoloração, um aumento bastante significativo na eficiência fotocatalítica quando comparado ao  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .

O aumento do percentual de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (43%) propiciou uma maior interação entre os semicondutores, conforme os dados de EDX. Como consequência, a recombinação entre os elétrons e buracos foto gerados foi diminuída, aumentando a atividade fotocatalítica da heteroestrutura.



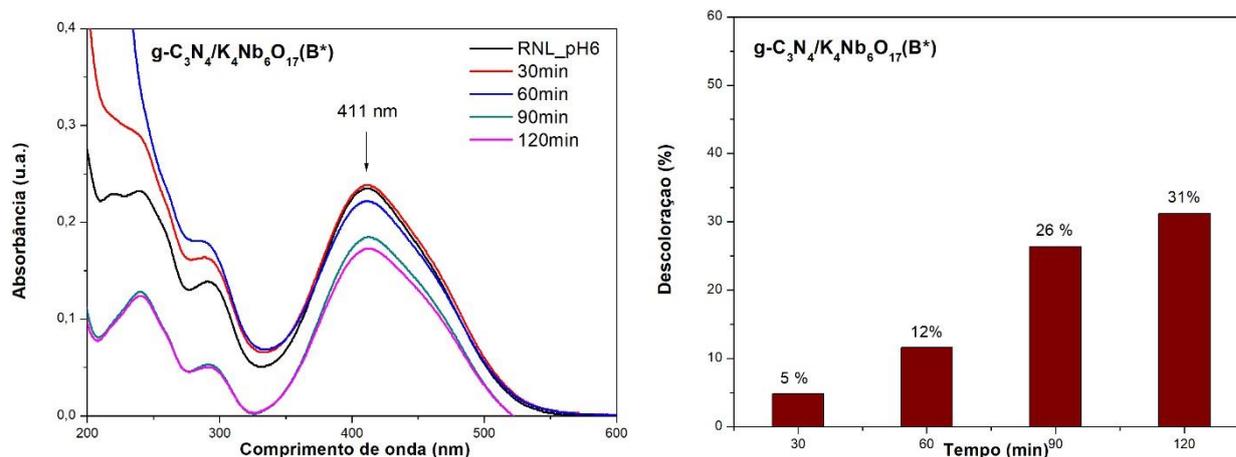
**Figura 35** - Descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B})$ .

Conforme observado, após 120 min de reação fotocatalítica utilizando a mistura física  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A}^*)$  obteve-se 24% de descoloração (Figura 36).



**Figura 36** - Descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A}^*)$ .

Os resultados de descoloração utilizando a mistura física  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B}^*)$  mostraram um percentual de 31% ao fim da reação (Figura 37). A pequena melhora na atividade fotocatalítica é conferida ao aumento de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  no composto, em comparação a  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{A}^*)$ .



**Figura 37** - Descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro após 30, 60, 90 e 120 min de irradiação UVC com o catalisador  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}(\text{B}^*)$ .

De modo geral, as misturas físicas apresentaram um percentual de descoloração do RNL em pH6 menor do que os das heteroestruturas. Por se tratarem de misturas físicas de dois componentes, nas quais o contato interfacial entre eles não ocorre da mesma forma que nas heteroestruturas, não foi possível inibir a recombinação dos pares foto gerados, implicando na baixa eficiência fotocatalítica ao comparar os desempenhos entre os demais fotocatalisadores. Um resultado parecido foi relatado na literatura (XU et al., 2011).

---

---

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1 Conclusões

A síntese do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  pelo método de reação no estado sólido, mostrou-se eficiente na obtenção do material pretendido. De acordo com a análise de difração de raios-X, obteve-se um material cristalino, organizado a longo alcance, sem fase secundária e com morfologia de partícula, observada em micrografia, coerente com o que é reportado pela literatura. As caracterizações espectroscópicas (IV, UV-vis e Raman) agregaram informações acerca das unidades estruturais com base nas vibrações das ligações químicas, nos modos vibracionais característicos e nas transições eletrônicas.

O g- $C_3N_4$ , por sua vez, foi sintetizado via policondensação térmica, um método simples e de baixo custo, a partir da uréia. Conforme as análises de caracterização empregadas, obteve-se um material amorfo com certa organização direcional sobre o eixo de empilhamento das lamelas, sem fase secundária e com vibrações de ligações e modos vibracionais de acordo com o trabalho de pesquisa de outros autores.

Quanto as heteroestruturas, estas também foram obtidas com êxito a partir de uma rota sintética de moagem e aquecimento entre o  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  e a uréia. As análises termogravimétricas, de difração de raios-x, de microscopia e espectroscópicas (IV, UV-vis e EDX) foram essenciais para a compreensão dos catalisadores em termos estruturais e morfológicos. Obteve-se heteroestruturas com o percentual de g- $C_3N_4$  de 5 e 43%, as quais apresentaram picos de difração, modos de vibrações e morfologia de partícula característicos da mistura de ambos os semicondutores, assim como *band gaps* na faixa de absorção na região do visível.

Mediante as informações da análise termogravimétrica das heteroestruturas, preparou-se misturas físicas de g- $C_3N_4$ , previamente sintetizado por aquecimento do precursor uréia, com  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ . As caracterizações confirmaram que assim como as heteroestruturas, há a presença de picos de difração e de modos vibracionais de ambos os materiais nas misturas. Observou-se também a diminuição dos *band gaps*, assim como partículas com menores quantidades de g- $C_3N_4$  na superfície do  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ .

Partindo dos valores de descoloração do corante RNL, a heteroestrutura g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(B) apresentou a melhor eficiência dentre os demais fotocatalisadores estudados, exibindo uma porcentagem de 53% de descoloração em 120 min de irradiação. A atividade fotocatalítica deve-se a melhor interface criada entre o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O, resultando na separação e transporte eficiente dos pares elétron-buraco fotogerados.

## 6.2 Perspectivas

Mediante os resultados obtidos ao longo da pesquisa, sugere-se como estudos posteriores:

- Realização de medidas de fotoluminescência (PL) com a finalidade de avaliar a desordem a curto alcance;
- Caracterização dos materiais pós-testes fotocatalíticos.
- Estudo cinético e determinação dos mecanismos de reação.

---

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRISSE, H.; NADEEM M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: A comparative overview. **RSC Advances**, v. 4, p. 37003–37026, 2014.

ALCÂNTARA, M. R.; DALVIN, D. A química do processo têxtil. **Química Nova**, v. 19, p. 320-330, 1996.

BAI, Y.; CHEN, T.; WANG, P.; WANG, L.; YE, L.; SHI, X.; BAI, W. Size-dependent role of gold in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr/Au system for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and dye degradation. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 157, p. 406-414, 2016.

BIZETO, M. A. Niobatos lamelares: síntese, caracterização, reatividade e estudo das propriedades luminescentes. **Tese de Doutorado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

BIZETO, M. A.; LEROUX, F.; SHIGUIHARA, A. L.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O.; CONSTANTINO, V. R. L. Intralamellar structural modifications related to the próton exchanging in K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> layered phase. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 560-564, 2010.

CADAN, F. M.; Otimização da síntese de nitreto de carbono grafítico e a formação de heteroestruturas com trióxido de tungstênio. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Ciências. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering: An Introduction. 7 th edition. **John Wiley & Sons**: 2007.

CAO, S.W.; LOW, J.X.; YU, J.G.; JARONIEC, M. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. **Advanced Materials**, v. 27, p. 2150–2176, 2015.

---

---

CAO, Y.; JIANG, L.; GUO, H.; ZHENG, Q. Nano-layered  $K_4Nb_6O_{17}$  as an efficient photocatalyst for methyl orange degradation: Influence of solution pH and surface-dispersed gold nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 384, p. 209-216, 2014.

CHEN, K.-C.; WANG, Y.-H.; LU, Y.-C. Treatment of polluted water for reclamation using photocatalysis and constructed wet lands. **Catalysis Today**, v. 175, p. 276–282, 2011.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering, **John Wiley & Sons**, New York, 1997.

CHOU, H. L., LEE, C. C., CHEN, H. M., SU, W. N., HWANG, B. J.; Characterization of  $K_4Nb_6O_{17}$  synthesized by a sol–gel method for  $H_2$  evolution. **Journal of the Chinese Institute of Engineers**, v. 34, n. 1, p. 3-9, 2011.

DA SILVA, L. F.; AVANSI JR, W.; ANDRÉS, J.; RIBEIRO, C.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E. Long range and short-range structures of cube-like shape  $SrTiO_3$  powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 12386, 2013.

DUARTE, T. M. Niobatos de Potássio a partir de precursores sintetizados pelo Método Solvotermal Assistido por Micro-ondas. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

DONG, G.; ZHANG, Y.; PAN, Q.; QIU, J. A fantastic graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) material: electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 20, p. 33-50, 2014.

DONG, F.; WU, L. W.; SUN, Y. J.; FU, M.; WU, Z. B.; LEE, S.C. Efficient synthesis of polymeric  $g-C_3N_4$  layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**. v. 21, p. 15171–15174, 2011.

---

FOLETTTO, E. L.; SIMÕES, J. M.; MAZUTTI, M.A.; JAHN, S.L.; MULLER, E.I.; PEREIRA, L. S.F.; FLORES, E. M. M. Application of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. **Ceramics International**, v. 39, p. 4569-4574, 2013.

GASPERIN, M.; LE BIHAN, M. T. Mecanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule A<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>17</sub> (A = K, Rb, Cs). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 346-353, 1982.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23. p. 71 – 78, 2000.

HAN, Q.; WANG, B.; ZHAO, Y.; HU, C.; QU, L.T. A graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> “seaweed” architecture for enhanced hydrogen evolution. **Angewandte Chemie International Edition**, v.54, p. 11433–11437, 2015.

HONORIO, L. M. C. K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> e derivados: síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

JANG, J. S.; KIM, H. G.; LEE, J. S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. **Catalysis Today**, v. 185, p. 270-277, 2012.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100-107, 1991.

JUNPLOY, P.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO<sub>3</sub> produced by a cyclic microwave radiation. **Superlattices and Microstructures**, v. 54, p. 1, 2013.

---

---

KINOMURA, N.; KUMADA, N.; MUTO, F. Ion Exchange of  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ . **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 11, p. 2349, 1985.

KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. **New York: Wiley**, 2005.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78–82, 2002.

LAM, S.; SIN, J.; MOHAMED, A. R.; A review on photocatalytic application of g- $C_3N_4$ /semiconductor (CNS) nanocomposites towards the reasure of dyeing waste water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 47, p. 62-84, 2016.

LI, F.; ZHAO, Y.; WANG, Q.; WANG, X.; HAO, Y.; LIU, R.; ZHAO, D. Enhanced visible-light photocatalytic activity of active  $Al_2O_3/g-C_3N_4$  heterojunctions synthesized via surface hydroxyl modification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 371–381, 2015.

LI, H.; LIU, J.; HOU, W.; DU, N.; ZHANG, R.; TAO, X. Synthesis and characterization of g- $C_3N_4/Bi_2MoO_6$  heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160, p. 89–97, 2014.

LI, L.; SUN, S.; WANG, Y.; WANG, C. Facile synthesis of  $ZnO/g-C_3N_4$  composites with honeycomb-like structure by  $H_2$  bubble templates and their enhanced visible light photocatalytic performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 89-95, 2017.

LIANG, Y., SHAO, M., CUI, W., LIU, L., MCEVOY, J. G. Photocatalytic degradation of Rhodamine B by CdS-loaded  $K_4Nb_6O_{17}$  nanocomposites prepared via reverse microemulsion. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 370, p. 87-94, 2013.

LIU, J.; LIU, Y.; LIU, N.Y.; HAN, Y.Z.; ZHANG, X.; HUANG, H.; LIFSHITZ, Y.; LEE, S.T.; ZHONG, J.; KANG, Z.H. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. **Science**, v. 347, p. 970–974, 2015.

---

---

LIU, J. F.; LI, X. L.; LI, Y. D. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates. **Journal of Crystal Growth**, v. 247, n. 3, p. 419-424, 2003.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; WAGEH, AL-GHAMDI, A. A. Heterojunction photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 29, p. 1601694, 2017.

LUCENA, G. L.; LIMA, L. C.; HONORIO, L. M. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; TRANQUILIM, R. L.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G. CaSnO<sub>3</sub> obtained by modified Pechini method applied in the photocatalytic degradation of an azo dye. **Cerâmica**, v. 63, p. 536-541, 2017.

LUCILHA, A. C.; TAKASHIMA, K. Effects of oxidant agents and dissolved oxygen on the decolorization of acid Orange 7 azo dye by photolysis and photocatalysis. **Química Nova**, v. 32, p. 1399-1404, 2009.

MACZKA, M.; PTAK, M.; MAJCHROWSKI, A.; HANUZA, J. Raman and IR spectra of K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> and K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.3H<sub>2</sub>O single crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 209 – 213, 2011.

MAMBA, G.; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 347–377, 2016.

MARTIN, D. J.; REARDON, P. J. T.; MONIZ, S. J.; TANg, T.W. Visible light-driven pure water splitting by a nature-inspired organic semiconductor-based system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p.12568–12571, 2014.

MEHTA, P.; MEHTA, R.; SURANA, M.; KABRA, B. V. Influence of operational parameters on degradation of commercial textile azo dye acid blue 113 (cyanine 5r)

---

---

by advanced oxidation technology. **Journal Current Chemical Pharmaceutical Sciences**, v. 1, p. 28-36, 2011.

MENDONÇA, V. R. Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas de  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ . **Tese de Doutorado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

MOURÃO, H.; MENDONÇA, V.; MALAGUTTI, A.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

NASSAU, K.; SHIEVER, J. W.; BERNSTEIN, J. L. Crystal growth and properties of mica-like potassium niobates. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 116, p. 348–353, 1969.

NOGUEIRA, R. F., JARDIM, W. F.; Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, A.L.M. Síntese e caracterização de pós e filmes finos de  $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . **Tese de Doutorado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

PAPAILIAS, I.; GIANNAKOPOULOU, T.; TODOROVA, N.; DEMOTIKALI, D.; VAIMAKIS, T.; TRAPALIS, C. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g- $\text{C}_3\text{N}_4$ . **Applied Surface Science**, v. 358, p. 278-286, 2015.

PASSOS, R. H. D. Síntese e caracterização de pós  $\text{Ba}_{(x)}\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  através do método de coprecipitação via oxalato. **Dissertação de Mestrado** - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

---

QUEIROZ, J. F. Síntese e caracterização do catalisador ZnO/TiO<sub>2</sub> suportado em borracha natural (*Hevea brasiliensis*). **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2016.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 10–18, 2009.

SALES, H. B.; BOUQUET, V.; DÉPUTIER, S.; OLLIVIER, S.; GOUTTEFANGEAS, F.; GUILLOUX-VIRY, M.; DORCET, V.; WEBER, I. T.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Sr<sub>1-x</sub>BaxSnO<sub>3</sub> system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. **Solid State Sciences**, v. 28, p. 67–73, 2014.

SANTOS, A. G. Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de SrCo<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> e LaNi<sub>0,3</sub>Co<sub>0,7</sub>O<sub>3-δ</sub> para aplicação na reação de oxidação do CO. **Tese de Doutorado** – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SHI, L.; LIANG, T.; LIANG, L.; WANG, F.; LIU, M.; SUN, J. High temperature promoted synthesis of graphitic carbon nitride with porous structure and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 5, p. 1393-1399, 2015.

SHIGUIHARA, A. L. Hexaniobato lamelar: estudos de esfoliação e intercalação. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SHIGUIHARA, A. L. Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros. **Tese de Doutorado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

---

---

SHRIVER, D. F. Química Inorgânica. Tradução: Roberto de Barros Faria. 4° ed. Porto Alegre: **Bookman**, 2008.

SILVA, S. A. L. Perovskitas  $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$  impregnadas sobre suportes à base de  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  aplicadas na descoloração fotocatalítica de um azo corante. **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SILVA, T. G. Caracterização óptica e morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Física. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SOUZA, C. R. L. Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TAY, Q.; WANG, X.; ZHAO, X.; HONG, J.; ZHANG, Q.; XU, R.; CHEN, Z. Enhanced visible light hydrogen production via a multiple heterojunction structure with defect-engineered  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and two-phase anatase/brookite  $\text{TiO}_2$ . **Journal of Catalysis**, v. 342, p. 55–62, 2016.

TEIXEIRA, A. R. F. A. Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando  $\text{SrSnO}_3$  ou  $\text{TiO}_2$  como catalisador. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

WANG, R.; ZHU, Y.; QIU, Y.; LEUNG, C.-F.; HE, J.; LIU, G.; LAU, T.-C. Synthesis of nitrogen-doped  $\text{KNbO}_3$  nanocubes with high photocatalytic activity for water splitting and degradation of organic pollutants under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 123-130, 2013.

---

---

WANG, X. C.; MAEDA, K.; THOMAS, A.; TAKANABE, K.; XIN, G.; CARLESSON, J. M.; DOMEN, K.; ANTONIETTI, M. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature Materials**, v. 8, p. 76–80, 2009.

WANG, X.; WU, P.; HUANG, Z.; ZHU, N.; WU, J.; LI, P.; DANG, Z. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from Zn Al Ti layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 95–103, 2014.

WANG, Y. J.; WANG, Z. X.; MUHAMMAD, S.; HE, J. Graphite-like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybridized ZnWO<sub>4</sub> nanorods: synthesis and its enhanced photocatalysis in visible light. **CrystEngComm**, v. 14, p. 5065–5070, 2012.

WANG, L.; WANG, C.; ZHANG, Z.; WU, J.; DING, R.; LV, B. Thermal induced BCN nanosheets evolution and its usage as metal-free catalyst in ethylbenzene dehydrogenation. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 574-581, 2017.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, p. 3144, 1972.

XIAO, J.; XIE, Y.; NAWAZ, F.; JIN, S.; DUAN, F.; LI, M.; CAO, H. Super synergy between photocatalysis and ozonation using bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as catalyst: a potential sun light O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> method for efficient water decontamination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 420-428, 2016.

XU, H.; WU, L.; JIN, L.; WU, K.; Combination Mechanism and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity and Stability of CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunctions. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, p.30-38, 2016.

XU, Z.; ZHAO, H.; SONG, Y.; YAN, W.; XU, Y.; LI, H.; HUANG, L.; YIN, S.; LI, Y.; ZHANG, Q.; LI, H. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites with synergistic effect for increased photocatalytic activity under the visible light irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 726–734, 2015.

---

---

XU, X.; LIU, G.; RANDORN, C.; IRVINE, J. T. S; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coated SrTiO<sub>3</sub> as an efficient photocatalyst for H<sub>2</sub> production in aqueous solution under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 13501-13507, 2011.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559-566, 2014.

ZHANG, L.; JARONIEC, M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 2-17, 2017.

ZHANG, G. G.; ZHANG, J. S.; ZHANG, M. W.; WANG, X. C. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 8083–8091, 2012.

ZHANG, S.; YANG, Y.; GUO, Y.; GUO, W. WANG, M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/bismuth niobate heterojunctions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 235-245, 2013.

ZHANG, X., LI, S., LIU, C., FENG, D., ZHANG, T., TONG, Z., INOUE, H. Characterization of photoelectrochemical active intercalation compound of K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> with methylviologen. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 117, p. 326-330, 2009.

ZHIYONG, Y.; RUIYING, Q.; HUANRONG, L.; ZHIYIN, W.; XIAOHONG, M.; CHAONAN, D. Preparation and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>. **Materials Letters**, v. 170, p. 25-30, 2015.

ZHOU, C., CHEN, G., WANG, Q. High photocatalytic activity of porous K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> microsphere with large surface area prepared by homogeneous precipitation using urea. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 339, n. 1, p. 37, 2011.

ZHU, D.; LIU, S.; CHEN, M.; ZHANG, J.; WANG, X. Flower-like-fake Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite: facile synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic performance. **Colloids and Surfaces A**, v. 537, p. 372-382, 2017.