



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

Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização de oxinitretos lamelares
com fórmula $K_{1+x}M_2Nb_3O_{10-x}N_x$ (M= Ca e Sr)
aplicados na descoloração fotocatalítica do corante
remazol amarelo ouro.**

Rayssa Barbosa de Medeiros

João Pessoa – PB - Brasil

Março/2018



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

Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização de oxinitretos lamelares
com fórmula $K_{1+x}M_2Nb_3O_{10-x}N_x$ (M= Ca e Sr)
aplicados na descoloração fotocatalítica do corante
remazol amarelo ouro.**

Rayssa Barbosa de Medeiros*

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

***Bolsista do CNPq**

João Pessoa – PB - Brasil

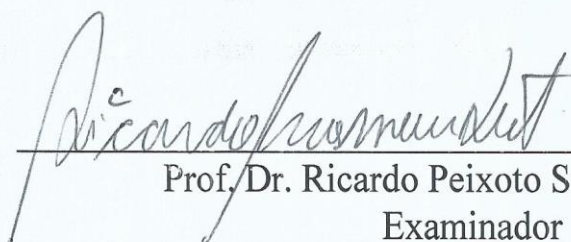
Março/2018

Síntese e caracterização de oxinitretos lamelares com fórmula $K_{1+x}M_2Nb_3O_{10-x}N_x$ (M=Ca e Sr) aplicados na descoloração fotocatalítica de Remazol amarelo Ouro.

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Rayssa Barbosa de Medeiros e aprovada pela banca examinadora em 19 de março de 2018.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Examinador



Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Examinadora

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M488s Medeiros, Rayssa Barbosa de.

Síntese e caracterização de oxinitretos lamelares com fórmula $K_1+xM_2Nb_3O_{10}-xNx$ (M= Ca e Sr) aplicados na descoloração fotocatalítica do corante remazol amarelo ouro. / Rayssa Barbosa de Medeiros. - João Pessoa, 2018.

136 f. : il.

Orientação: Ary da Silva Maia.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Química inorgânica. 2. Oxinitretos. 3. Descoloração fotocatalítica. I. Maia, Ary da Silva. II. Título.

UFPB/BC

Dedicatória

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus
que seu fôlego de vida me deu sustento e me deu
coragem para questionar realidades e propor um
novo mundo de possibilidades.*

*Aos meus pais, meus irmãos e meus avôs por
terem sido meu sustento e minha fortaleza nesta
etapa.*

“Acalenta o teu silêncio

Felicidade nasceu

E amanhã virá em um Sol Maior...”

(Nada lhe é proibido – Saulo Fernandes)

“Nunca deixe que lhe digam que não vale a

pena

Acreditar no sonho que se tem

Ou que seus planos nunca vão dar certo

Ou que você nunca vai ser alguém

(...)

Quem acredita sempre alcança!”

(Mais uma vez – Legião Urbana)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por até aqui ter sido meu arrimo. Foi ele que me fortaleceu nos momentos mais difíceis, sabedoria nos momentos necessários e me trouxe até o fim dessa etapa com sua misericórdia infinita. Sou grata por todas as graças derramadas em minha vida durante esses anos de curso. Não mereço, mas Deus, com seu amor sem limites me renova a cada novo dia. Todos os agradecimentos a seguir passam primeiramente pela minha oração a Deus. Bendigo a Ele pelo dom da vida de cada um aqui citado. São todos auxílios de Deus e escolhidos por Ele para estarem ao meu lado.

Aos meus pais que foram meu alicerce nesta jornada árdua. Obrigada por serem a minha referência de tantas maneiras e estarem sempre presentes na minha vida de uma forma indispensável. Aos meus irmãos Victor e Vinícius pela companhia constante e tão querida, palavras, abraços, aconchego e brigas. A minha avó Dijanete por todo amor, carinho e orações. Ao meu avô Severino, que apesar da sua ausência física e da saudade que deixou, sei que mesmo de longe está acompanhando toda a minha trajetória e posso imaginar a sua felicidade em me ver concluindo mais uma etapa, a ti hoje, meu melhor e mais belo sorriso. Amo muito vocês!

Aos professores que fizeram parte da minha formação, que definitivamente me auxiliaram a delimitar meu perfil profissional, todos tem seu mérito, porém existem alguns que marcaram ainda mais. Agradeço então, a uma pessoa que aceitou minha orientação sem ao menos me conhecer, me deu um voto de confiança e hoje a gratidão é totalmente a ele. Costumo relacionar seu papel no meu processo ao de uma pedra bruta na qual foi e está sendo lapidada até a obra “final”. Difícil está sendo agradecer em pequenas e singelas palavras alguém que sempre se fez grandioso e importante, te agradeço pela forte amizade, e por se fazer presente nos momentos em que falhei, nos momentos de descontração, em cada conselho e elogio, que foram significantes. Gratidão e muita luz prof. Ary Maia. Dedico também, com todo apreço, colaboração neste trabalho, pelo carinho e admiração ao prof. Jailson Machado. Aos professores que participaram da minha trajetória em disciplinas e em bancas, obrigada por todo reconhecimento e pelos conhecimentos a mim designados: Profa. Ieda Garcia; Prof. Edvan Cirino, Prof. Júlio Rebouças, Profa. Liliana Lira, Profa. Ana

Paula Alves. Concluo então, citando uma frase do grandioso Isaac Newton: "Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes", aos Mestres, com carinho!

A todos os amigos que conquistei ao longo desse mestrado, mas o obrigado em especial vai para Arnayra Sonayra (A maga francesa, "*Bonne Nuit*"), Juliana Kelly (Juuuuh), Lais Chantelle (Lala), Adervando Silva (Kiko), Gilmário (Neeen) e Deoclécio (Dinho), que estiveram comigo nos momentos tristes e felizes, com ou sem fase secundária, com ou sem atividade fotocatalítica, com nitretação ou não, com ou sem proficiência, com ou sem França, com cachaça ou sem cachaça. Vocês foram minha estrutura e suporte em tantos aspectos da minha vida, hoje, eu dedico essa conquista a vocês! Muita gratidão a Alex Meireles, Alexandra Barbosa (a salvadora das minhas sínteses), Alexandra Bandeira (A indiana que você respeita), Alice (Ainda corto teu cabelo), Aline Moura, Ana Rita, Cleibson (negão), Débora Rosendo, Denise Brito, Graycy Cavalcanti, Iasmyn Costa (Ajudante de Papai Noel), Ismael Souto, João Jarlllys (Psiquiatra), Katiane Judy, Kléber Moura, Leandro Oliveira, Líbia Nayane, Luis Humberto, Luzia Honório, Marcos Pequeno, Mariana Brito, Nadja Silva, Pollyana, Rafael, Suelen, Thiago e Wanderson;

Aos amigos da Lourdinás: Marília Bernardo, Julia Martini e Rayssa Cardoso. Aos companheiros de lutas da graduação para a vida: Julliete Bezerra (minha psicóloga, psiquiatra, psicanalista), Danyelle Silva, Paulo Ricardo, Hugo André, Karol Siqueira, Emerson Moreira, Nathália Falcão, Isla Marcolino, Luana Reine;

À parceria com os laboratórios do ISCR (Institute de Sciences Chimiques de Rennes – Université de Rennes I);

Ao Prof. Jailson Machado, do o Laboratório Interdisciplinar de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais (LANANO) do IFPB, pelas medidas de TG, BET e DRX.

Ao Prof. Máximo, do Instituto de Física da USP, em São Carlos, pelas medidas de fotoluminescência;

Ao Prof. Ricardo Dutra, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFPB, pela disponibilização dos equipamentos para o desenvolvimento das sínteses iniciais;

A CBMM que disponibilizou o reagente de nióbio para a realização das sínteses;

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

Quando se consegue alcançar os objetivos que almejamos ao longo de um mestrado, pode-se perceber e sentir o peso das contribuições dadas por inúmeras pessoas, mesmo estas supondo serem contribuições simples, muitas vezes estas não avaliam o peso de suas atitudes para quem as recebeu. Minha profunda gratidão a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
2.	OBJETIVOS.....	22
2.1.	OBJETIVO GERAL	22
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1.	PEROVSKITAS LAMELARES	24
3.2.	OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS $K_{1+x}M_2Nb_3O_{10}$ (M= Ca e Sr)	27
3.3.	SÍNTESE DE OXINITRETOS LAMELARES.....	30
3.4.	TROCA IÔNICA, INTERCALAÇÃO E ESFOLIAÇÃO	33
3.5.	FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS	37
3.5.1.	Corantes têxteis.....	37
3.5.2.	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	38
4.	METODOLOGIA.....	45
4.1.	SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	45
4.1.1.	Síntese dos óxidos mistos (KCNO e KSNO).....	46
4.1.2.	Síntese dos oxinitretos lamelares (KCNO_N e KSNO_N).....	48
4.2.	PROTONAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS E OXINITRETOS	49
4.3.	ESFOLIAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS E OXINITRETOS	50
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	50
4.4.1.	Difração de Raios X (DRX).....	50
4.4.2.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)....	52
4.4.3.	Espectroscopia RAMAN.....	52
4.4.4.	Análise térmica (TG/TDA)	52
4.4.5.	Espectroscopia de absorção do UV-Vis.....	53
4.4.6.	Fotoluminescência (PL)	53

4.4.7. Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).....	54
4.4.8. Análise elementar de nitrogênio	54
4.4.9. Medidas de adsorção/dessorção de N ₂ para determinar área Superficial Específica (BET).....	54
4.4.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	55
4.5. TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	55
4.5.1. Corante: Remazol amarelo ouro (RNL).....	55
4.5.2. Testes fotocatalíticos.....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	60
5.1.1. Avaliação dos métodos de síntese dos óxidos mistos (KCNO e KSNO)	60
5.1.2. Protonação e esfoliação dos óxidos mistos (KCNO e KSNO)	62
5.1.3. Avaliação dos oxinitretos lamelares (KCNO_N e KSNO_N)	66
5.1.4. Protonação e esfoliação dos oxinitretos lamelares (KCNO_N e KSNO_N)	68
5.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	69
5.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	73
5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)	76
5.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX) E ANÁLISE ELEMENTAR DE NITROGÊNIO	78
5.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	79
5.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	81
5.8. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (S _{BET}).....	82
5.9. FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)	83

5.10. REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS DOS ÓXIDOS MISTOS E OXINITRETOS.....	85
6. CONCLUSÃO.....	95
7. PROPOSTAS FUTURAS	97
8. REFERÊNCIAS	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da Perovskita Cúbica (FONTE: Próprio autor).....	24
Figura 2 - Estruturas de Perovskitas Lamelares a) Dion–Jacobson (DJ), (b) Ruddlesden–Popper (RP). (FONTE: MONTASSERASADI, et al., 2015, Adapt. pelo autor)	25
Figura 3 - Estrutura Cristalina do KCNO (FONTE: BOLTERSDORF, KING E MAGGARD, 2015).....	26
Figura 4 - Curvas experimentais obtidas a partir da decomposição da amônia (FONTE: DIRTU, et al, 2006).....	32
Figura 5 - Reações de troca iônica e intercalação de perovskitas lamelares (FONTE: Adapt. SCHAAK, et al. 2002).....	34
Figura 6 - Tipos de estruturas bidimensionais (Fonte: Autor).	35
Figura 7 - Processo de protonação e esfoliação. (FONTE: autor).....	36
Figura 8 - Utilização do material esfoliado. (FONTE: BIZETO, et al. 2009)	37
Figura 9 - Estrutura do Remazol Amarelo Ouro (RNL) (FONTE: CATANHO, PINTER, MOTHEO, 2006).....	38
Figura 10 - Fotoativação do catalisador (FONTE: SURI, et al, 1993).....	42
Figura 11 - Fluxograma de síntese do KCNO e KSNO por reação no estado sólido ...	47
Figura 12 - Esquema do sistema de nitretação (Adpt. MOURA, 2017).....	48
Figura 13 - Esquema de síntese dos oxinitretos KCNO_N e KSNO_N.....	49
Figura 14 - Esquema do sistema fotocatalítico (FONTE: Adpt. LIMA, 2016).....	57
Figura 15 - Fluxograma referente as reações fotocatalíticas.....	57
Figura 16 - Difrátogramas do KCNO e KSNO obtidos por reação no estado sólido com <i>inset</i> ampliando a região de 28 a 34 °.....	60
Figura 17 - Difrátogramas do KCNO e KSNO pelo método do sal fundido.	61
Figura 18 – (A) Difrátogramas do KCNO, HCNO e TBACNO (B) ampliação dos difratogramas (A) de 3° a 10°.....	63
Figura 19 - Difrátogramas do KCNO, HCNO (Tamb) e HCNO (100°C).	64
Figura 20 - Efeito Tyndall para o material após esfoliação.....	65
Figura 21 - Difrátogramas do KSNO, HSNO e TBASNO.....	65
Figura 22 - Difrátogramas do (A) KCNO_N e KSNO_N (B) KCNO e KCNO_N e (C) KSNO e KSNO_N.....	66
Figura 23 - Difrátogramas dos materiais nitretados com suas formas ácidas e esfoliadas (A) KCNO_N, HCNO_N e TBACNO_N; (B) KSNO_N, HSNO_N e TBASNO_N; (C)	

Ampliação dos difratogramas (A) na região 2θ 3 a 8° ; (D) Ampliação dos difratogramas (B) na região de 2θ 3 a 8°	68
Figura 24 - FTIR das amostras KCNO e KSNO	70
Figura 25 - Materiais: (A) KCNO: potássico e protonado (B) KSNO: potássico e protonado.....	71
Figura 26 - Espectros do: (A) KCNO e KCNO_N; (B) KSNO e KSNO_N e (C) KCNO_N e KSNO_N	72
Figura 27 - Ampliação dos espectros do: (A) KCNO e KCNO_N; (B) KSNO e KSNO_N.	73
Figura 28 - Ampliação dos espectros do: (A) KCNO e KCNO_N; (B) KSNO e KSNO_N.	74
Figura 29 - Espectros Raman do (A) KCNO com sua forma protonada (HCNO); (B) KSNO com sua forma protonada (HSNO).	75
Figura 30 - Espectro Raman do KCNO e KCNO_N.....	76
Figura 31 - Materiais após nitretação (A) KSNO_N e (B) KCNO_N	78
Figura 32 – TGs para as amostras: TBACNO (A), TBASNO (C) e TBACNO_N (E), bem como suas respectivas DTAs: TBACNO(B), TBASNO (D) e TBACNO_N(F)	80
Figura 33 - (A) Imagem de MET para nanofolhas de CNO^- , (B) Difração de elétrons para nanofolha de CNO^- . (C) Imagem de MET para nanofolhas de SNO^- (D) Difração de elétrons para nanofolha de SNO^-	82
Figura 34 - (A) Curvas de PL para o KCNO, HCNO, KCNO_N; (B) Bandas deconvoluídas do espectro de emissão das amostras de KCNO, HCNO e KCNO_N; (C) Curvas de PL para o KSNO, HSNO, KSNO_N; (D) Bandas deconvoluídas do espectro de emissão das amostras para KSNO, HSNO e.....	84
Figura 35 – Influência dos defeitos rasos e profundos no band gap.	85
Figura 36 - C/C_0 dos materiais obtidos com métodos de síntese diferentes na descoloração fotocatalítica do RNL.	86
Figura 37 - (A) C/C_0 do KCNO e KSNO e de suas respectivas adsorções em pH 6; (B) Percentagem de descoloração e adsorção do KCNO e KSNO em pH 6. (Legenda: FT = Fotocatálise; Ads: Adsorção).....	87
Figura 38 - Curvas de PL para o KCNO e KSNO.....	88
Figura 39 - (A) C/C_0 do KCNO e KSNO e de suas respectivas adsorções em pH 3; (B) Percentagem de descoloração e adsorção do KCNO e KSNO em pH 3. (Legenda: FT = Fotocatálise; Ads: Adsorção).....	88

Figura 40 - FTIR do KSNO e do KSNO após reação de adsorção por 210 min.....	89
Figura 41 - PCZ do KSNO	90
Figura 42 - (A) C/C0 do KCNO_N e KSNO_N e de suas respectivas adsorções em pH 6; (B) Percentagem de descoloração e adsorção do KCNO_N e KSNO_N em pH 6. (C) C/C0 do KCNO_N e KSNO_N e de suas respectivas adsorções em pH 3; (D) Percentagem de descoloração e adsorção. (Legenda: FT = Fotocatálise; Ads: Adsorção)	91
Figura 43 - Curvas de PL para o KCNO_N e KSNO_N.....	92
Figura 44 - Esquema de diagrama de bandas para KCNO e KCNO_N.....	93
Figura 45 - Deconvolução da PL do KCNO	119
Figura 46 - Deconvolução da PL do HCNO	119
Figura 47 - Deconvolução da PL do KCNO_N.....	120
Figura 48 - Deconvolução da PL do KSNO	120
Figura 49 - Deconvolução da PL do HSNO	121
Figura 50 - Deconvolução da PL do KSNO_N	121
Figura 51 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_SF (66,7 mg) em pH 6	122
Figura 52 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_ES (66,7 mg) em pH 6	122
Figura 53 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_ES (66,7 mg) em pH 3	123
Figura 54 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_SF (66,7 mg) em pH 6	123
Figura 55 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_SF (66,7 mg) em pH 3	123
Figura 56 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_SF (100 mg) em pH 6	124
Figura 57 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_SF (100 mg) em pH 3	124
Figura 58 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_ES (100 mg) em pH 6	124
Figura 59 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_ES (100 mg) em pH 3	125

Figura 60 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_SF (100 mg) em pH 6	125
Figura 61 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_SF (100 mg) em pH 3	126
Figura 62 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_ES (100 mg) em pH 6	126
Figura 63 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_ES (100 mg) em pH 3	126
Figura 64 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_N em pH 6	127
Figura 65 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_N em pH 3	127
Figura 66 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_N em pH 6	128
Figura 67 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_N em pH 3	128
Figura 68 - Curvas e Percentagem de adsorção do KCNO em pH 6	129
Figura 69 - Curvas e Percentagem de adsorção do KCNO em pH 3	129
Figura 70 - Curvas e Percentagem de adsorção do KSNO em pH 6.....	130
Figura 71 - Curvas e Percentagem de adsorção do KSNO em pH 3.....	130
Figura 72 - Curvas e Percentagem de adsorção do KCNO_N em pH 6.....	130
Figura 73 - Curvas e Percentagem de adsorção do KCNO_N em pH 3.....	131
Figura 74 - Curvas e Percentagem de adsorção do KSNO_N em pH 6.....	131
Figura 75 - Ensaio fotocatalítico em pH 3 do KSNO (Com e sem retirada de alíquotas)	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos de síntese para obtenção do KCNO	29
Tabela 2 - Métodos de síntese para obtenção do KSNO	30
Tabela 3 – Principais agentes oxidantes (FONTE: Adpt. PERA-TITUS, et al, 2004)..	39
Tabela 4 – Principais Sistema de POAs (FONTE: Adpt. HUANG, et al, 1993).....	40
Tabela 5 - Reagentes e Equipamentos utilizados para síntese dos catalisadores	45
Tabela 6 - Condições de síntese do KCNO e KSNO pelo método do sal fundido.....	48
Tabela 7 - Características do Corante RNL	55
Tabela 8 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária, FWHM e tamanho médio de cristalito (t) para o KCNO e KSNO pelo ES e SF.....	62
Tabela 9 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária, FWHM e tamanho médio de cristalito para as espécies protonadas e esfoliadas do KCNO e KSNO.	67
Tabela 10 - Energia de <i>band gap</i> dos materiais obtidos.....	77
Tabela 11 - Composição elementar do KCNO, HCNO, KSNO e HSNO por EDX	78
Tabela 12 - Composição elementar do KCNO_N e KSNO_N	79
Tabela 13 - Perdas de massa obtidas por termogravimetria das amostras TBACNO, TBASNO e TBACNO_N	81
Tabela 14 - Valores de área superficial e volume de poro para KCNO_ES, KCNO_SF, KSNO_ES e KSNO_SF.	83
Tabela 15 - Otimização do processo de síntese para o KCNO.....	114
Tabela 16 - Otimização de síntese para o KSNO	117
Tabela 17 - Dados de percentagem de descoloração e adsorção em pH 6	133
Tabela 18 - Dados de percentagem de descoloração e adsorção em pH 3	133

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\bar{t}$	Tamanho médio do cristalito
Å	Ångström (unidade de comprimento)
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CNO ⁻	Suspensão de Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀ ⁻
DJ	Fase Dion Jacobson
DRX	Difratometria de raios-X
DTA	Análise Térmica diferencial
e ⁻	Elétron
EDX	Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva
E _g	Band gap
ES	Reação no estado sólido
ES	Reação no Estado Sólido
eV	Elétron-voltz
FTIR	Espectoscopia de absorção de Infravermelho por Transformada de Fourier
FWHM	Largura a meia altura (do inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i>)
h ⁺	Buraco
HCNO	Forma protonada do niobato de cálcio
HCNO _N	Forma protonada do niobato de cálcio nitretado
HSNO	Forma protonada do niobato de estrôncio
HSNO _N	Forma protonada do niobato de estrôncio nitretado
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
KCNO	Niobato de potássio e cálcio
KCNO _N	Niobato de potássio e cálcio nitretado
KSNO	Niobato de potássio e estrôncio
KSNO _N	Niobato de potássio e estrôncio nitretado
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
OAD	Octaedros altamente distorcidos
OLD	Octaedros levemente distorcidos
PL	Fotoluminescência
POAs	Processos oxidativos avançados
RNL	Remazol amarelo ouro
RP	Fase Ruddlesden-Popper
S _{BET}	Medidas de adsorção/dessorção de N ₂ para determinação de área superficial
SF	Reação pelo método do sal fundido
SF	Reação pelo Método do Sal Fundido
SNO ⁻	Suspensão de Sr ₂ Nb ₃ O ₁₀ ⁻
TBACNO	Forma esfoliada do niobato de potássio e cálcio
TBACNO _N	Forma esfoliada do niobato de potássio e cálcio nitretado
TBASNO	Forma esfoliada do niobato de potássio e estrôncio
UV-Vis	Ultravioleta Visível

RESUMO

Corantes do tipo azo são comumente utilizados em indústrias têxteis e de papel, são classe é caracterizada por possuir o grupo cromóforo ($-N=N-$) ligado a anéis aromáticos. Sabe-se que estes podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos, tornando-se necessário seus respectivos tratamentos. Com isso, a fotocatalise heterogênea aparece como uma alternativa crescente na literatura, por poder promover a parcial ou total mineralização. Dentre os materiais cerâmicos utilizados nesses processos, os niobatos lamelares do tipo perovskita ($KCa_2Nb_3O_{10}$ e $KSr_2Nb_3O_{10}$), foco deste trabalho, são constituídos de lamelas carregadas negativamente, formadas pelo arranjo de octaedros NbO_6 empilhados e distorcidos, com metais alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Sr^{2+}) presente entre os octaedros e cátions monovalentes na região interlamelar. O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar os óxidos mistos $KCa_2Nb_3O_{10}$ (KCNO) e $KSr_2Nb_3O_{10}$ (KSNO) bem como seus respectivos oxinitretos $K_{1+x}Ca_2Nb_3O_{10-x}N_x$ (KCNO_N) e $K_{1+x}Sr_2Nb_3O_{10-x}N_x$ (KSNO_N) aplicados na descoloração fotocatalítica do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL). Neste trabalho o KCNO e KSNO foram obtidos através da reação no estado sólido e pelo método do sal fundido, já o KCNO_N e KSNO_N foram obtidos através da amonólise. Os materiais sintetizados e seus derivados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, análise da área superficial BET, microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise elementar por fluorescência de raios X (EDX) e de nitrogênio, fotoluminescência (PL) e por análise termogravimétrica (TG/DTA). Os materiais apresentaram uma alta organização quando analisados a longo alcance. Os espectros de IV e Raman confirmaram as modificações realizadas na rede da perovskita, entretanto, nos materiais nitretados foi observado a possível existência de espécies nitrogenadas inseridas de forma intersticial e substitucional. Os resultados de análise elementar mostraram a interconversão da fase Dion Jacobson (DJ) para a Ruddlesden Popper (RP). Os espectros de PL mostraram que o processo de protonação e nitretação promoveram o aumento de defeitos profundos. As análises de BET não mostraram variações significativas nas áreas superficiais. As imagens de MET mostraram a presença das nanofolhas após esfoliação. Em fase DJ o KCNO apresentou o melhor resultado, com descoloração de 32% em pH 6, enquanto que na fase RP o KSNO_N apresentou maior descoloração, com 20 %. Estes resultados podem estar diretamente ligados as intensidades de PL, que resulta numa maior ou menor recombinação, e com isso percebe-se a diferenciação das atividades dos materiais obtidos.

Palavras-chave: perovskitas lamelares, niobatos lamelares, descoloração.

ABSTRACT

Azo dyes are commonly used in the paper and textile industries, this class is characterized by having the chromophore ($-N=N-$) group attached to aromatic rings. It is known that these can be carcinogenic and/or mutagenic, on the basis of which their respective treatments are necessary. With this, heterogeneous photocatalysis appears as a growing medium in the literature, this may promote partial or total mineralization. Among the ceramic materials used in these processes, layered niobates of the perovskite type ($KCa_2Nb_3O_{10}$ and $KSr_2Nb_3O_{10}$), focus of this work, are composed of negatively charged lamellae, formed by the arrangement of stacked and distorted NbO_6 octahedra with earth alkali metals (Ca^{2+} and Sr^{2+}) present between the octahedra and monovalent cations in the interlamellar region. The objective of this work is to synthesize and characterize the mixed oxides $KCa_2Nb_3O_{10}$ (KCNO) and $KSr_2Nb_3O_{10}$ (KSNO) as well as their respective oxinitrets $K_{1+x}Ca_2Nb_3O_{10-x}N_x$ (KCNO_N) and $K_{1+x}Sr_2Nb_3O_{10-x}N_x$ (KSNO_N) applied in the photocatalytic discoloration of the Remazol Yellow dye Gold (RNL). In this work the KCNO and KSNO were obtained by the reaction in the solid state and by the method of the molten salt, already the KCNO_N and KSNO_N were obtained through ammonolysis. The X-ray diffraction (XRD), ultraviolet and visible (UV-Vis) absorption spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy, Raman spectroscopy, area analysis (ED), X-ray fluorescence (EDX) and nitrogen elemental analysis, photoluminescence (PL) and thermogravimetric (TG / DTA) analysis. The materials presented a high organization when analyzed in the long range. The IR and Raman spectra confirmed the modifications made in the perovskite network, however, in the nitrated materials the possible existence of nitrogenous species inserted in an interstitial and substitutional way was observed. The results of elemental analysis showed the interconversion of the Dion Jacobson phase (DJ) to the Ruddlesden Popper (RP). PL spectra showed that the protonation and nitrating process promoted increased defects. BET analyzes did not show significant variations in surface areas. MET images showed the presence of nanofolia after exfoliation. In the DJ phase KCNO presented the best result, with 32% discoloration at pH 6, whereas in the RP phase the KSNO_N showed the highest discoloration, with 20%. These results can be directly related to the intensities of PL, which results in a greater or lesser recombination, and with this we can notice the differentiation of the activities of the obtained materials.

Keywords: layered perovskites, layered niobates, discoloration.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Uma gama de efluentes diariamente são gerados através das mais diversas atividades. Em indústrias, o descarte inadequado em lençóis freáticos cresce além do que preconiza as legislações ambientais vigentes. Com base nisso, a rigorosidade das leis se torna indispensável, consequentemente o tratamento de efluentes gerados se torna alvo de estudos a fim de remediações ambientais. (GUARATINI e ZANONI, 2000)

Os corantes orgânicos são muito utilizados em indústrias têxteis e de papel, com isso, durante a realização do processo uma determinada quantidade de corantes é descartada, e com isso geralmente são descartadas de forma imprópria (YAN, et al, 2014). Dentre os corantes amplamente utilizados, estão os do tipo azo, os quais apresentam grupamentos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos, possuindo assim características cancerígenas e mutagênicas (O'NEILL, et al, 2010; PINHEIRO, et al, 2004).

Dentro desse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs), aparecerem como uma ferramenta capaz de minimizar ou eliminar os componentes tóxicos, como os azo corantes. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea, foco deste trabalho, baseia-se na excitação de um fotocatalisador através da luz (UVc ou visível).

Fotocatalisadores do tipo perovskita vêm sendo amplamente utilizados em processos fotocatalíticos (KULISCHOW, LADASIU, MARSCHALL, 2016; MA, et al., 2008; MAEDA et al., 2009). Além de serem bons em atividades fotocatalíticas, estas, apresentam uma gama de propriedades, tais como: supercondutividade (WANG, 2013; KAWAGUCHI et al, 2017), troca iônica (KAWASHIMA et al, 2017; YIP e CUSSEN, 2013; ZVEREVA, SILYUKOV e CHISLOV, 2011), intercalação (AHMAD et al, 2014; MA et al., 2015), fotoluminescência (IDA, et al, 2007).

As perovskitas lamelares são compostas de placas de perovskitas intercaladas por cátions ou unidades de estruturas catiônicas, das quais se destacam a fase Dion-Jacobson (DJ), com fórmula $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, que apresenta um cátion interlamelar (M) por unidade de fórmula, e a fase Ruddlesden-Popper (RP), que apresenta a fórmula $M_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$. Nestas

fórmulas apresentadas, o *sítio A'* corresponde a um cátion monovalente, geralmente metais alcalinos, o *sítio A* normalmente é um metal alcalino terroso, e o *sítio B* é um de metal de transição tetra ou pentavalente.

Niobatos lamelares com estrutura perovskita também podem ser encontrados. Neste caso, o cátion que ocupa o *sítio B* da perovskita é o Nb (V), que reside no interior de um octaedro $[\text{NbO}_6]$, compartilhando vértices. O *sítio A* corresponde ao metal alcalino terroso, por exemplo, Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} . O *sítio A'* corresponde a um íon monovalente, como por exemplo o K^+ ou Cs^+ , que se encontra na região interlamelar.

Estes materiais são conhecidos por exibirem uma boa fotoatividade na região do ultravioleta (UV) (HUANG, et al., 2011; YAO E YE, 2006, WU, et al, 2005), estas são pouco sensíveis à radiação visível. Diante desse aspecto, a nitretação destes compostos auxilia na diminuição da energia de *band gap* (WANG, TADÉ e SHAO, 2017, MAIA et al, 2015) favorecendo assim, materiais com eficiência fotocatalítica, também na região de radiação visível.

Desta forma, o presente trabalho visa sintetizar os óxidos mistos $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e seus respectivos oxinitretos, a fim de avaliar as possíveis mudanças estruturais que podem ser ocasionadas pela mudança do *sítio A* e/ou pela dopagem com nitrogênio, bem como, em suas propriedades fotocatalíticas no que tange a descoloração do Remazol Amarelo Ouro (RNL).

Capítulo 11

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar os óxidos mistos ($\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$) e oxinitretos ($\text{K}_{(1+x)}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$, $\text{K}_{(1+x)}\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$), e aplicar na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro (RNL).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as rotas de sínteses: por reação no estado sólido e pelo método do sal fundido, para as perovskitas lamelares $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KCNO) e $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KSNO);
- Verificar possíveis alterações nas propriedades da perovskita lamelar em decorrência de diferentes metais alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Sr^{2+}) no sítio A;
- Avaliar as condições de nitretação das perovskitas, com fase Dion Jacobson (DJ), por meio de sua conversão para oxinitretos, com fase Ruddlesden Popper (RP), por reação de amonólise;
- Estabelecer as melhores condições fotocatalíticas para cada catalisador em função da variação de pH, massa, tempo de reação e tipo de radiação (UV e visível);
- Comparar o desempenho fotocatalítico entre os óxidos mistos e oxinitretos na descoloração fotocatalítica do Remazol Amarelo Ouro.

Capitulo III

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. PEROVSKITAS LAMELARES

Óxidos metálicos com estrutura perovskita apresentam fórmula geral ABO_3 , onde o *sítio A* é ocupado normalmente por metais alcalinos, por metais alcalinos terrosos ou por terras raras. O *sítio B* corresponde a um cátion de metal de transição. Em geral, o cátion do *sítio B* reside no interior de um octaedro, com ânions de oxigênio em seus vértices. A célula unitária é composta de octaedros BO_6 compartilhando vértices, estando conectados através de ligações B-O-B. A estrutura ideal de uma perovskita é cúbica (Figura 1), porém a estrutura pode ser distorcida para outras redes, como: tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica. Isto pode acontecer devido ao efeito Jahn-Teller e/ou a inserção de cátions com diferentes raios iônicos no *sítio A* (GALASSO, 1969).

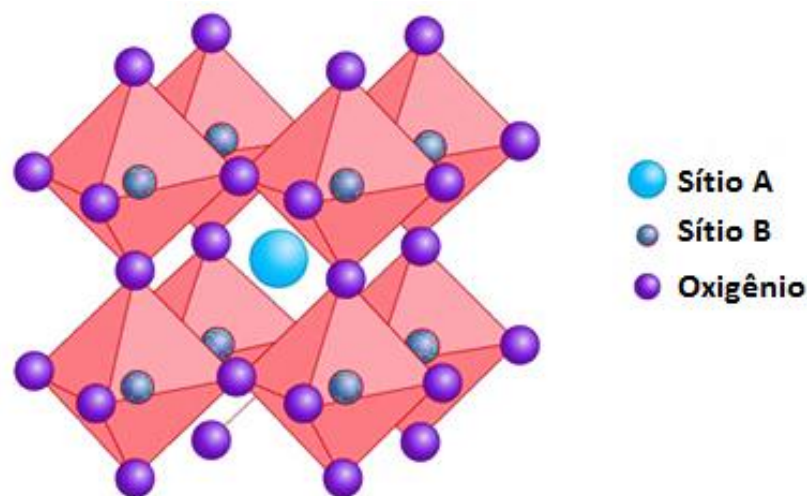


Figura 1 - Estrutura da Perovskita Cúbica (FONTE: Próprio autor)

Por sua vez, as perovskitas lamelares são compostas de placas de perovskitas intercaladas por cátions ou unidades de estruturas catiônicas. Dentre as fases conhecidas, destacam-se as estruturas: Dion Jacobson (DJ) com fórmula estrutural do tipo $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, que possui uma unidade catiônica

interlamelar e de estrutura Ruddlesden-Popper (RP), que apresenta fórmula $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, possuindo duas camadas catiônicas na região interlamelar. Comparada à fase DJ, a fase RP apresenta o dobro de densidade de carga interlamelar (SCHAAK, et al., 2002), como mostra as estruturas na Figura 2.

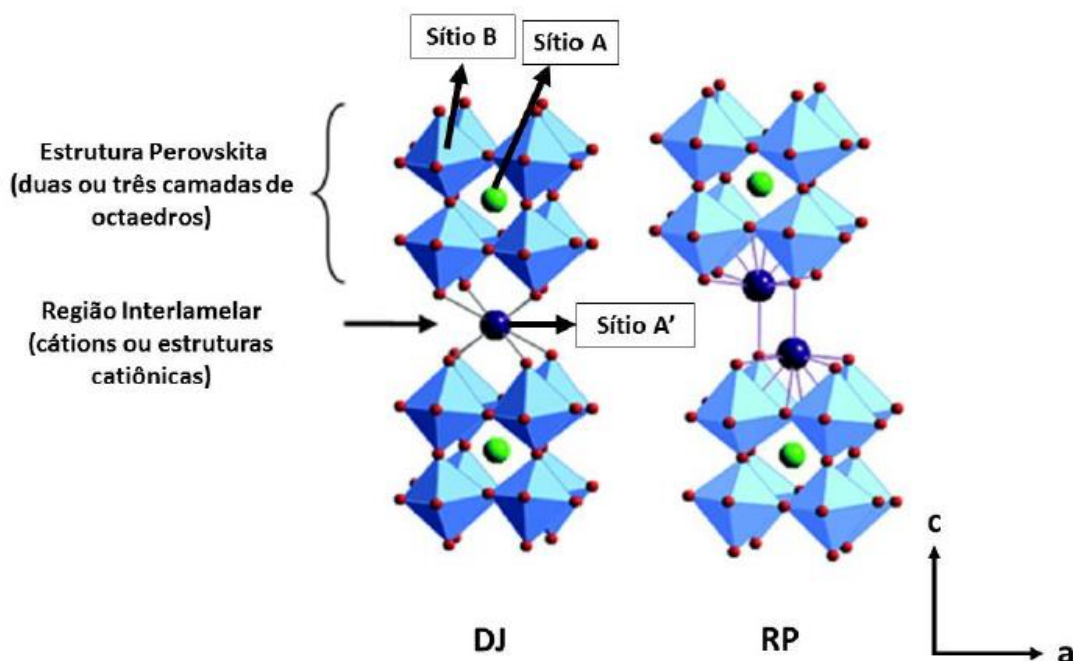


Figura 2 - Estruturas de Perovskitas Lamelares a) Dion–Jacobson (DJ), (b) Ruddlesden–Popper (RP). (FONTE: MONTASSERASADI, et al., 2015, Adapt. pelo autor)

Dependendo da estequiometria e da composição, as perovskitas lamelares possuem uma grande variedade de propriedades e aplicações interessantes incluindo: supercondutividade (CAVA, 2000; KAWAGUCHI et al, 2017), troca iônica (YIM, et al, 2015; KAWASHIMA et al, 2017; YIP e CUSSEN, 2013), intercalação (KOITO, et al, 2017; AHMAD et al, 2014; MA et al., 2016), fotoluminescência (IDA et al., 2007; KUDO e KANEKO, 1997); esfoliação (KOITO, et al, 2017; MAIA, et al, 2015) e fotocatálise (KULSCHOW, LADASIU, MARSCHALL, 2016; MA, et al., 2008; MAEDA et al., 2009).

Os niobatos lamelares são formados fundamentalmente por lamelas carregadas negativamente formadas por octaedros distorcidos NbO_6 , ligados por vértices e/ou por arestas. Esses materiais possuem cátions de metais alcalinos nas regiões interlamelares, que assim, garantem a eletroneutralidade do sistema (BIZETO, et al., 2006).

Os niobatos lamelares de fórmula $\text{KM}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ca}$ e Sr) são classificados como óxidos mistos do tipo perovskita. Na estrutura do $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KCNO) (Figura 3), o cátion K^+ é encontrado intercalado entre as lamelas de $[\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}]^-$, compostas de octaedros NbO_6 e cátions Ca^{2+} entre as estruturas octaédricas (JACOBSON, et al., 1985; YUAN, et al., 2015). Os íons de potássio são hexacoordenados com os oxigênios terminais das lamelas, formando ligações curtas, com características de ligações duplas.

O KCNO é cristalizado em uma célula unitária ortorrômbica, tendo como parâmetros $a = 3,8802 \text{ \AA}$, $b = 29,508 \text{ \AA}$, $c = 7,714 \text{ \AA}$ e volume de $883,2 \text{ \AA}^3$. (FUKUOKA, ISAMI e YAMANAKA, 2000). A Figura 3 demonstra de maneira simplificada a estrutura do KCNO.

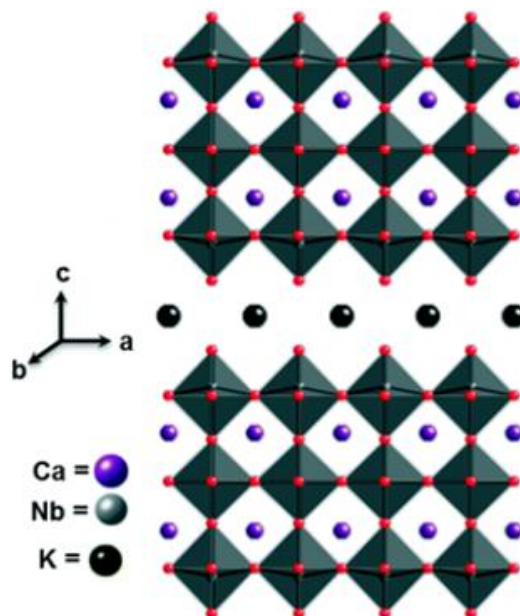


Figura 3 - Estrutura Cristalina do KCNO (FONTE: BOLTERSDORF, KING E MAGGARD, 2015)

O $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KSNO) é isoestrutural ao KCNO, pertencendo ao sistema ortorrômbico, seus parâmetros de rede são: $a = 7,82 \text{ \AA}$, $b = 7,76 \text{ \AA}$ e $c = 29,99 \text{ \AA}$ (ZHONG, et al., 2001).

Os íons potássicos do KCNO e KSNO podem ser facilmente trocados por H_3O^+ para formar respectivamente o $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (HCNO) e $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (HSNO), formando assim, ácidos de Brønsted (EBINA, SAZAKI e WATANABE, 2002).

Observa-se, no entanto, que estes materiais possuem acidez diferenciadas em função dos diferentes metais presentes no *sítio A* da

perovskita. Para isso, Koito e colaboradores (2017) afirmam que este comportamento pode estar atrelado ao grau de distorções que o *sítio A* promove ao ser inserido na rede. O cátion Sr^{2+} apresenta raio de 1,58 Å, e se encaixa bem na estrutura da perovskita lamelar. No entanto, a ocupação de um cátion com raio menor, como o Ca^{2+} (raio = 1,48 Å), reduz as dimensões da lamela da perovskita, causando maiores distorções nas unidades NbO_6 do que no KSNO. (KOITO, et al, 2017).

As lamelas na estrutura do KSNO contêm octaedros empilhados com alta simetria, que geram um posicionamento bem definido dos prótons, o tornando um ácido de Brønsted mais fraco. Comparativamente, os octaedros estruturalmente distorcidos no caso de estruturas perovskitas lamelares com Ca^{2+} pode levar a sítios com ácidos de Brønsted mais fortes (KOITO, et al, 2017). O caráter mais ácido ou mais básico destas estruturas pode estar diretamente atrelado ao processo de intercalação destes materiais. Espera-se que estruturas como o HCNO tenham características mais ácidas do que em HSNO, e consequentemente uma intercalação mais eficaz.

As formas ácidas do KCNO e KSNO podem ser esfoliadas, pela reação com alquilaminas, formando nanopartículas (MAIA, et al, 2015; SUN, et al, 2008. Estas podem ser utilizadas como blocos de construção para a preparação de catalisadores, em função de sua elevada área superficial (RANMOHOTI, et al., 2011), materiais em multicamadas reempilhados, *superlattices*, nanocompósitos, nanotubos, nanofolhas e estruturas *core-shell* (BIZETO, SHIGUIHARA E CONSTANTINO, 2009).

3.2. OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS $\text{K}_{1+x}\text{M}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (M= Ca e Sr)

Tradicionalmente, a literatura relata a síntese do KCNO e KSNO através de reações no estado sólido. Esta consiste em uma reação na qual há a mistura mecânica dos precursores, geralmente óxidos dos cátions de interesse, posteriormente, o material é levado a calcinações em altas temperaturas, promovendo assim, a difusão dos cátions, obtendo-se a fase desejada. Dentre as vantagens que o método de síntese oferece, destaca-se a facilidade de manipulação, os reagentes utilizados são de baixo custo, além da produção em larga escala comparado a outros métodos. A possibilidade de formação de fases

indesejadas, perda da área superficial do material (ocasionada pela sinterização que ocorrem em altas temperaturas) são as maiores desvantagens deste método (ZHU, 2010).

A literatura mostra a síntese do KCNO por: estado sólido (MAIA, et al., 2015; IGARASHI, TAKASHIMA e OGAWA, 2013), método do sal fundido (KULISCHOW, LADASIU e MARSCHALL, 2016) e dos precursores poliméricos (MAEDA, et al., 2009), descritos de acordo com a Tabela 1.

Como apresentado no trabalho de Kulischow, Ladasiu e Marschall (2016), o sal fundido aparece como um interessante método de síntese, visto que, trabalha com temperaturas menores e tempos mais curtos, implicando em condições de maior interesse industrial.

A literatura também apresenta vários trabalhos envolvendo essa rota de síntese, entre eles, na preparação de compostos de tântalo e cálcio (WANG, et al., 2013), e na preparação de um tungstato de bronze tetragonal (WANG, et al., 2014).

O método do sal fundido é uma forma de obtenção de pós cerâmicos, envolvendo o uso de um sal que funde primeiro como meio para preparação de óxidos complexos. Faz-se necessário o uso de um sal com ponto de fusão mais baixos que os demais precursores, atuando então como um “solvente”. Exemplos comumente utilizados são cloretos e sulfatos, podem ser usados também misturas eutéticas de sais para diminuir a temperatura de formação do produto, por exemplo, o ponto de fusão do NaCl e KCl são respectivamente 801 °C e 770 °C e o da mistura eutética entre esses dois sais é 650 °C. Geralmente, uma mistura de óxidos mistos é submetida a calcinações junto com o sal em uma temperatura superior à de fusão do sal usado. No momento em que o sal fundir, ele possibilita uma melhor dispersão dos precursores, favorecendo assim a obtenção do produto desejado. O método apresenta vantagens no que diz respeito ao aumento da taxa de reação, maior homogeneidade da mistura reacional, e controle do tamanho de partícula (KIMURA, 2011).

Tabela 1 – Métodos de síntese para obtenção do KCNO

Referência	Descrição
MAIA, et al., 2015	• Reação no estado sólido; • Precursores CaCO_3 (alfa Aesar, 99,95%), Nb_2O_5 (CBMM 99,9%) e K_2CO_3 (Acros Organic 99%); • Excesso de 20% de K_2CO_3; • Homogeneizados em almofariz e pistilo de ágata; • Calcinação a 1100 °C por 12 horas em cadinho de alumina; • Após tratamento térmico material foi lavado e seco.
IGARASHI, TAKASHIMA e OGAWA, 2013	• Reação no estado sólido; • Precursores K_2CO_3, CaO e Nb_2O_5; • Um excesso de K_2CO_3 foi utilizado; • Homogeneizados em um almofariz e pistilo de ágata por 2 horas; • Primeira calcinação: 800 °C por 12 horas; • Nova homogeneização por 2 horas em um almofariz; • Segunda calcinação: 800, 900 e 1100 °C por 24 horas.
KULISCHOW, LADASIU e MARSCHALL, 2016	• Síntese pelo método do sal fundido; • Precursores: K_2CO_3, CaO e Nb_2O_5 e KCl (1:2) • Calcinação: 1000 °C por 2 horas em um cadinho de alumina; • Material foi lavado para eliminação do cloreto.
MAEDA, et al., 2009	• Síntese pelo método dos precursores poliméricos; • Precursores: NbCl_5, ácido cítrico, metanol, CaCO_3, KCl e etilenoglicol; • Excesso de 10% de KCl; • Aquecimento a 127 °C para promover a esterificação; • Resina calcinada a 400 °C para formação do <i>puff</i>; • Tratamento térmico: 900°C por 2 horas em um cadinho de alumina.

Para obtenção do KSNO apenas três rotas de síntese foram consolidadas até o momento, por estado sólido (LIANG, HUI, e RUN-ZHANG, 2002; HUANG, et al., 2011; HU, GUO e GUO, 2011; MAEDA e MALLOUK, 2009), hidrotermal assistido por micro-ondas (YANG, et al., 2005) e pelo método do sal fundido

(KULISCHOW, LADASIU e MARSCHALL, 2016). Na Tabela 2 resumem os métodos e condições de síntese para os trabalhos acima mencionados.

Tabela 2 - Métodos de síntese para obtenção do KSNO

Referência	Descrição
LIANG, HUI, e RUN-ZHANG, 2002	• Reação no estado sólido; • Precursores K_2CO_3, $SrCO_3$ e Nb_2O_5 • Excesso de 20% de K_2CO_3; • Calcinação a 1300 °C por 24 horas em cadinho de alumina;
HUANG, et al, 2011	• Reação no estado sólido; • Precursores K_2CO_3 (JK Chemical 99,0%), $SrCO_3$ (JK Chemical 99,0%) e Nb_2O_5 (JK Chemical 99,0%); • Um excesso de 25% de K_2CO_3 foi utilizado; • Calcinação a 1150 °C por 24 horas;
YANG, et al, 2005	• Hidrotermal assistido por microondas; • Precursores K_2CO_3, $SrCO_3$ e Nb_2O_5; • Primeira calcinação: 1150 °C por 20 min - Segunda calcinação: 1400 °C por 10 horas - Terceira calcinação: 1390 °C por 40 min.
KULISCHOW, LADASIU e MARSCHALL, 2016	• Síntese pelo método do sal fundido; • Precursores: K_2CO_3, $SrCO_3$ e Nb_2O_5 e KCl (1:2) • Calcinação: 1000 °C por 2 horas em um cadinho de alumina; • Material foi lavado para eliminação do cloreto.

3.3. SÍNTESE DE OXINITRETOS LAMELARES

Apesar das perovskitas lamelares possuírem boa atividade fotocatalítica na região do ultravioleta (UV) (HUANG, et al., 2011; YAO E YE, 2006, WU, et al, 2005), ela é extremamente limitada sob radiação visível. Desta forma, a

nitretação destes compostos auxiliaria na diminuição da energia de *band gap* (WANG, TADÉ e SHAO, 2017, MAIA et al, 2015) favorecendo assim, materiais com eficiência também na região de radiação visível (SIRITANARATKUL et al., 2011; KAWASHIMA, et al, 2017; IDA, et al, 2013; PAN, et al, 2015; MAEDA et al, 2010).

Sendo assim, a substituição de O^{2-} por um ânion mais eletronegativo como o N^{3-} , mais polarizável, diminui consideravelmente a energia de *band gap*. Além disso, a dopagem de nitrogênio passa a ser muito promissora porque esse processo pode criar vacâncias de oxigênio que podem atuar como armadilhas para os elétrons que conduzem a recombinação de pares elétrons-buracos (SHANG, et al., 2012).

Ida e colaboradores (2013), ao promoverem a reação de nitretação por amonólise para o $KCa_2Nb_3O_{10}$, observaram a redução de Nb(V) para Nb (IV). Este fato pode ser observado visualmente através da coloração preta do material sintetizado, bem como por análise de espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS) (IDA, et al, 2013).

Como mencionado acima, observa-se que a atmosfera altamente redutora e a utilização de altas temperaturas, empregadas na reação de nitretação por amonólise, possibilitariam a redução de Nb(V) para Nb (IV) em estruturas de perovskitas (LI et al, 2017).

Em consonância com o exposto, Shottenfeld (2005) propôs-se um mecanismo no qual, durante a reação de nitretação de compostos lamelares houvesse uma reação topoquímica, que são reações com mudanças de fases em temperaturas brandas, com excesso de metal do *sítio A'*, convertendo assim a fase DJ em fase RP. Como a substituição de um átomo de oxigênio por um átomo de nitrogênio levaria a um aumento da carga negativa da estrutura perovskita, o aumento da quantidade de cátions na região interlamelar promoveria o equilíbrio de cargas na estrutura (SCHOTTENFELD et al, 2005). A grande dificuldade encontrada por este autor estava relacionada à elevada higroscopicidade dos oxinitretos formados, por trabalhar com sais de rubídio.

Mediante os resultados obtidos por Shottenfeld e colaboradores (2005), Maia e colaboradores (2015) realizaram com sucesso a conversão, por reação de amonólise, utilizando-se excesso de carbonato de potássio, do óxido misto ($KCa_2Nb_3O_{10}$), com fase DJ, no oxinitreto com fase RP

($K_{1,6}Ca_2Nb_3O_{9,4}N_{0,6,1}H_2O$), que apresentou alta estabilidade química (MAIA, et al, 2015). Infelizmente, a não utilização de técnicas que pudessem identificar se o nitrogênio foi incorporado de forma intersticial ou substitucional, na rede do $KCa_2Nb_3O_{10}$, impediu que se avaliasse o direcionamento do mesmo.

A decomposição da amônia no processo de nitretação por amonólise, pode gerar intermediários de reações, e estes podem vir a reagir com os materiais. O trabalho desenvolvido por Dirtu e colaboradores (2006) mostra que a hidrazina (N_2H_4) é um intermediário formado, como mostra a Figura 4.

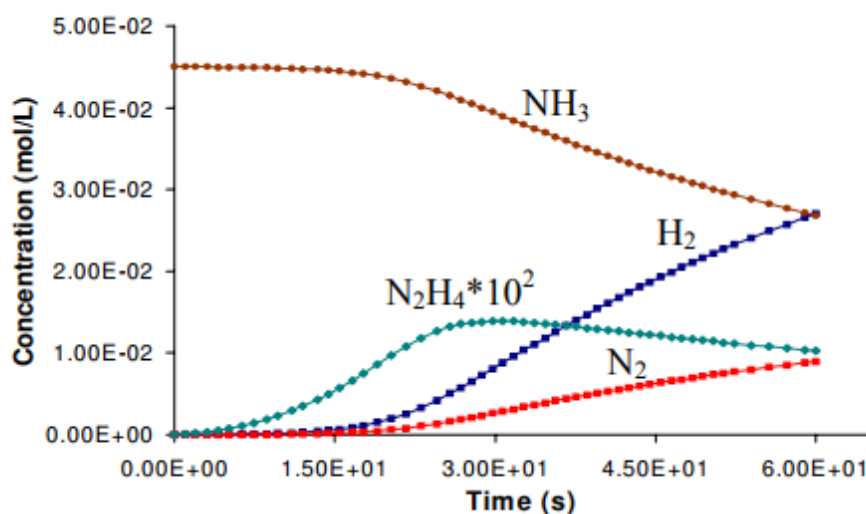


Figura 4 - Curvas experimentais obtidas a partir da decomposição da amônia (FONTE: DIRTU, et al, 2006).

Tendo ciência disto, foi possível observar nos trabalhos desenvolvidos por Zhou e colaboradores (2012) e em Sakthivel, Janczarek e Kisch (2004) que nas sínteses dos seus materiais nitretados foi observado a presença de vibrações no infravermelho referentes a N-H.

A literatura apresenta outras formas de nitretação de niobatos, como no trabalho de Li, Kikugawa e Ye (2008) para o $KNbO_3$ e no trabalho de Liu, Wang e Li, (2014) para o $K_4Nb_6O_{17}$ através da nitretação com a ureia, estes materiais nitretados são conhecidos por apresentarem uma boa atividade fotocatalítica na região do visível.

No trabalho de Zhou e colaboradores (2012) foi observado uma outra forma de obtenção de materiais nitretados. Estes partiram da síntese do dióxido de titânio (TiO_2) e usaram um *template* nitrogenado, a glicina, como fonte de

nitrogênio e como criador de mesoporos na estrutura. Nesta metodologia, a glicina se coordenada com o titânio, que formaria um complexo com aminas. Durante a calcinação, os complexos de glicina seriam oxidados e decompostos em produtos gasosos. Esses gases de saída criariam nano ou mesoporos. Enquanto isso, uma parte do material coordenado com amina irá ser inserida na estrutura mesoporosa da matriz.

3.4. TROCA IÔNICA, INTERCALAÇÃO E ESFOLIAÇÃO

As perovskitas lamelares apresentam grande capacidade de transformações em baixas temperaturas, sendo a troca iônica a reação de mais baixa temperatura, que tem sido amplamente utilizada na preparação novos sólidos lamelares. A Figura 5 mostra as possíveis conversões desses materiais. (SCHAACK, et al. 2002).

As fases DJ (Figura 5(g)) foram as primeiras a experimentar reações de troca iônica, realizando a substituição de intercalantes grandes, como por exemplo: Cs^+ , Rb^+ e K^+ , por cátions menores, tais como: Na^+ , Li^+ , NH_4^+ e Ti^+ (Figura 5(h)). (SATO, ABO e JIN, 1992).

Fases DJ contendo cátions de tamanho intermediários tais como Li^+ e Na^+ são mais difíceis de sintetizar por meio de reações de estado sólido (Temperatura $> 1000^\circ\text{C}$), neste caso, perovskitas tridimensionais são usualmente mais estáveis. Cátions maiores, como Cs^+ , favorecem a formação de perovskitas lamelares, atribui-se isso ao fato que ele se adapta melhor no *sítio A'* de uma perovskita lamelar, do que no *sítio A* de uma perovskita tridimensional (SCHAACK, et al, 2002).

Os cátions alcalinos nas fases DJ também podem ser substituídos através de soluções ácidas (Figura 5(f)) gerando espécies protonadas. Geralmente, as formas protonadas dessa fase intercalam facilmente com uma variedade de bases orgânicas (BHUVANESH e GOPALAKRISHNAN, 1993; GENG, et al., 2014) e álcoois (TAKAHASHI et al, 1995).

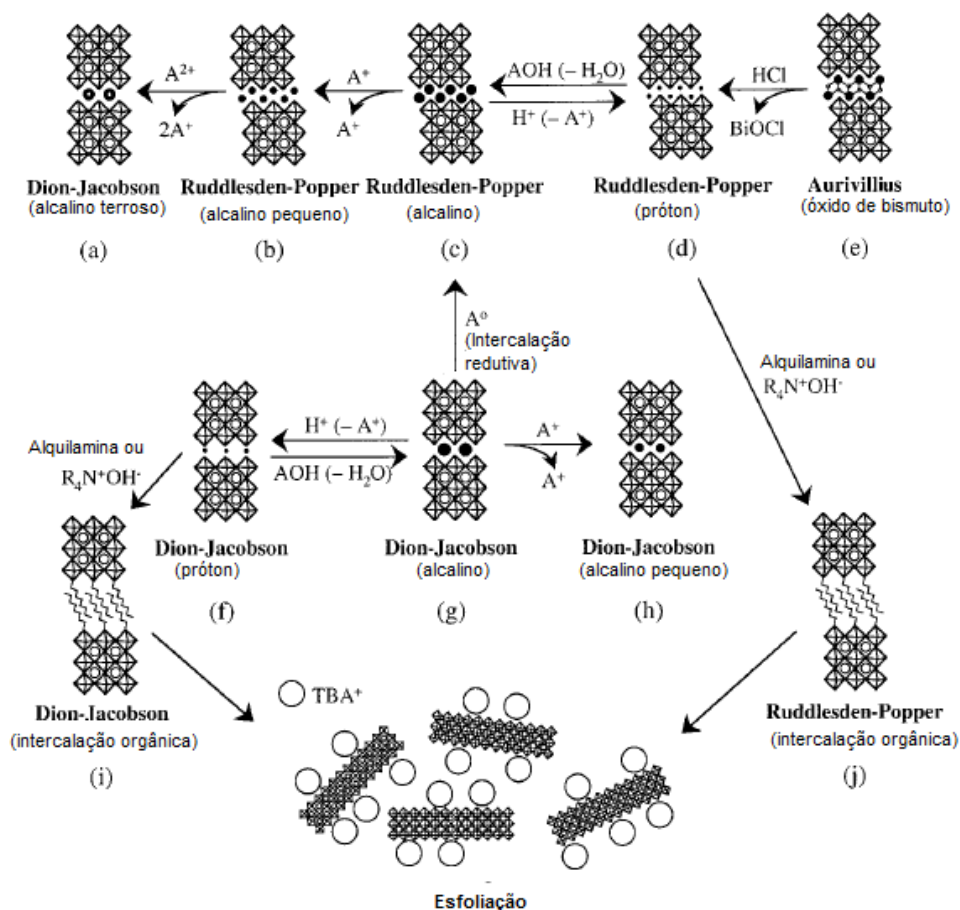


Figura 5 - Reações de troca iônica e intercalação de perovskitas lamelares (FONTE: Adapt. SCHAACK, et al. 2002)

A fase RP (Figura 5(c)) também pode ser submetida a reações de troca iônica. Geralmente os cátions alcalinos interlamelares são Na^+ , K^+ e Rb^+ , podendo serem permutados por íons menores tais como Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ e Ag^+ . Como mostra a Figura 5(a), a fase RP é favorável à troca iônica divalente porque dois cátions alcalinos interlamelares podem ser substituídos por um cátion divalente para formar a fase DJ (KAWASHIMA, et al., 2017; SCHAACK e MALLLOUK, 2000).

A intercalação mostrada na Figura 5 (i) e (j), ocorre através da inserção de espécies que são nomeadas “convidadas”, na região interlamelar. Uma estrutura cristalina porosa oferece condições para atuar como “hospedeira”. Estes tipos de materiais possuem poros ou cavidades que podem ser subdivididas em duas classes: poros organizados tridimensionalmente, como as peneiras moleculares; poros organizados com estruturas bidimensionais, que

são os compostos lamelares. Para materiais bidimensionais o tamanho dos poros se ajusta conforme tamanho da matriz convidada (SCHÖLLHORN, 1996).

As estruturas bidimensionais, foco deste trabalho, são formadas de lamelas que podem ser neutras, catiônicas ou aniônicas, como mostra a Figura 6. Essas lamelas podem ser ligadas através de forças intermoleculares do tipo Van der Waals, por ligação de hidrogênio ou por atração eletrostática. No caso de materiais lamelares que são neutras, o que liga uma lamela a outra são forças intermoleculares de Van der Waals; em estruturas catiônicas ou aniônicas, a eletroneutralidade do sistema é alcançada através de interações eletrostáticas (SHIGUIHARA, 2004).

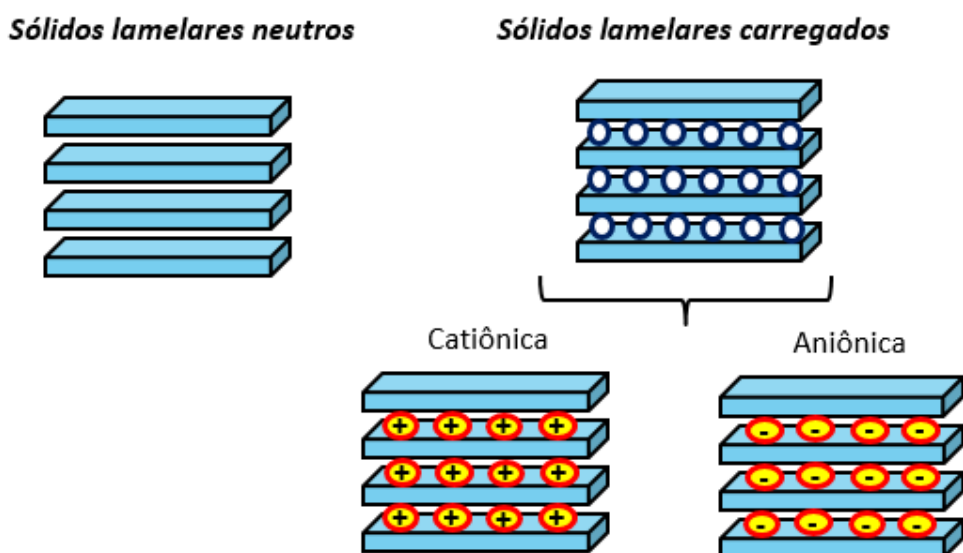


Figura 6 - Tipos de estruturas bidimensionais (Fonte: Autor).

Conforme observado, o *sítio* A' , que se encontra na região interlamelar de estruturas com fase DJ ($A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$) e RP ($A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$), pode facilmente ser trocado por outros cátions inorgânicos ou orgânicos e também participar de reações ácido-base com aminas. Estas reações podem dar as perovskitas lamelares novas propriedades ou mesmo modificações extremas, como a esfoliação.

O processo de esfoliação de perovskitas lamelares é bem difundido na literatura (MAIA, et al, 2015; LEE et al, 2013; EBINA, SAZAKI E WATANABE, 2002; HAN, PARK E CHOY, 2001; IDA et al, 2007) e se processa basicamente em duas etapas. Na primeira, a protonação ocorre através de uma reação de troca iônica, quando há a substituição do cátion interlamelar do *sítio* A' pelo

hidrônio (H_3O^+). A segunda etapa consiste na substituição deste por um cátion orgânico volumoso que, uma vez intercalado, promove o afastamento entre as lamelas de perovskita, até um limite a partir do qual as mesmas se separam irreversivelmente (BIZETO, et al, 2009), o processo é resumidamente descrito na Figura 7.

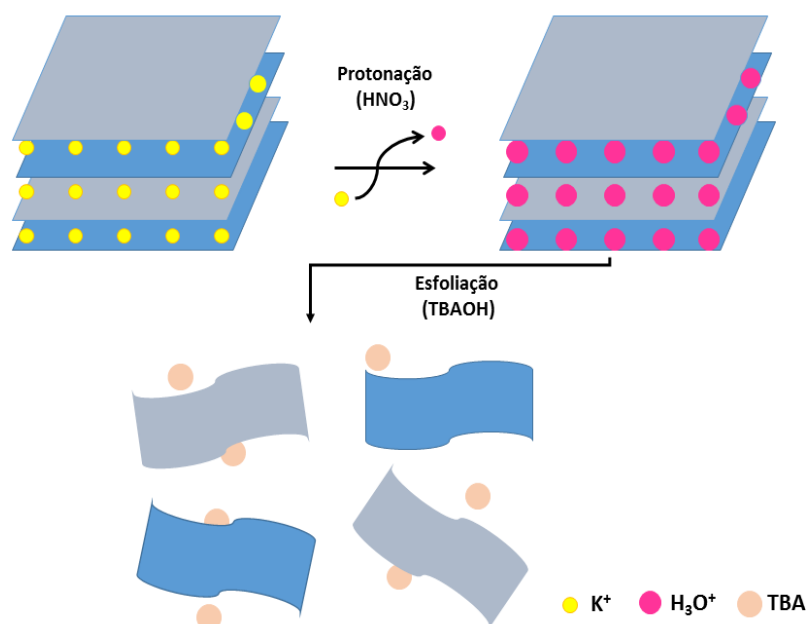


Figura 7 - Processo de protonação e esfoliação. (FONTE: autor)

A esfoliação completa destes materiais produz estruturas cristalinas 2D unilamelares, com fina espessura. Estas estruturas esfoliadas podem ser utilizadas como blocos de construção de diversas estruturas (BIZETO, et al, 2009; BORTOLLI, PEROTTI E CONSTANTINO, 2012), como mostra a Figura 8.

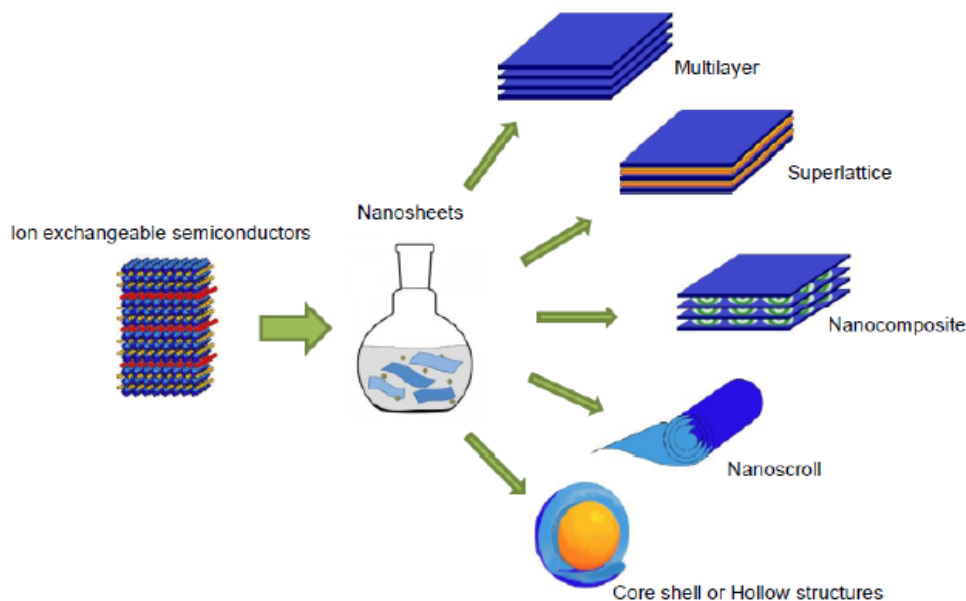


Figura 8 - Utilização do material esfoliado. (FONTE: BIZETO, et al. 2009)

3.5. FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

3.5.1. Corantes têxteis

No que diz respeito às indústrias, o setor têxtil aparece como a maior fonte de contaminação por corantes, sendo estes constituídos por uma grande carga orgânica, cor intensa, e compostos que são ofensivos ao ser humano e ao meio ambiente (KUNZ, et al, 2002).

Cerca de 90% compostos orgânicos são usados no beneficiamento de fibras, nesta classe, inclui-se os corantes, que são descartados após cumprirem sua função no processo. Esse ciclo gera grandes quantidades de efluentes (CISNEROS, ESPINOZA E LITTER, 2002).

Os corantes podem ser descritos como compostos que possuem cores muito intensas, que quando são atribuídas a um objeto, lhe fornecem a cor (ABIQUIM, 2007). Os corantes são diferenciados através dos grupos cromóforos, os quais são caracterizados pela cor e pelo grupo funcional. No entanto, estes podem ainda ser subdivididos em classes, sendo: reativos, diretos, azóicos, à tina, sulfurosos, alcalinos, acrílicos, entre outros (SOBREIRA, 2009; GUARATINI E ZANONI, 2000; MORAES, SANCHES E DURÁN, 2000).

3.5.1.1. Azo corantes

Os corantes azóicos representam um grande problema no que tange a seu forte impacto ao meio ambiente e por representarem 60% dos corantes utilizados industrialmente. Eles se caracterizam por serem sintéticos, resistentes a degradação natural, além do seu caráter mutagênico e carcinogênico (PINHEIRO, TOURAUD E THOMAS, 2004).

O grupo azo apresenta o grupo funcional $-N=N-$ ligado a sistemas aromáticos (RAUF E ASHRAF, 2009), a Figura 9 representa um azo corante, o Remazol Amarelo Ouro (RNL), foco deste trabalho.

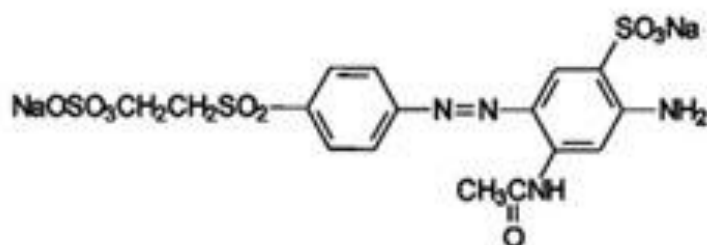


Figura 9 - Estrutura do Remazol Amarelo Ouro (RNL) (FONTE: CATANHO, PINTER, MOTHEO, 2006)

O RNL tem sua classificação no *Colour Index* (CI) como RO107, apresenta sua fórmula $C_{16}H_{13}O_{10}S_3N_4Na_2$, com massa molecular (MM) 563 g/mol, sendo classificado como um corante reativo (SOBREIRA, 2009).

Tendo em vista os malefícios causados principalmente pelo descarte direto ao meio ambiente, se torna necessário o tratamento deste corante. Alguns processos vêm sendo amplamente estudados, entre eles, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs).

3.5.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Vários trabalhos relatam a alternativa de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos através de processos oxidativos avançados

(POA's) em processos fotocatalíticos (SILVA, 2014; HONORIO, 2014; DUARTE; 2014).

Os POAs apresentam certa vantagem quando comparado a outros processos de eliminação de poluentes orgânicos, principalmente por conseguirem mineralizar o poluente, podendo ser utilizados em conjunto com outros processos (pré/pós tratamento), pois possuem uma cinética de reação alta e normalmente melhoram as propriedades organolépticas (TAMBOSI, 2005).

Os POAs são processos que se caracterizam pelo emprego de agentes oxidantes para a decomposição dos poluentes. A Tabela 3, apresenta os principais agentes oxidantes.

Tabela 3 – Principais agentes oxidantes (FONTE: Adpt. PERA-TITUS, et al, 2004)

Agente Oxidante	Potencial de Redução (eV)
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Como mostrado na Tabela 3, o radical hidroxila é um poderoso agente oxidante, tendo como potencial de redução 2,8 eV, sendo este, não seletivo e podendo promover a total ou parcial degradação de compostos orgânicos. Por possuírem uma cinética de reação rápida, os radicais hidroxila reagem de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido do que oxidantes como cloro e ozônio (PERA-TITUS, et al, 2004).

Os POAs podem ser categorizados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a presença ou ausência de catalisadores em estado sólido, além da presença ou não de irradiação (TEIXEIRA E JARDIM, 2004). A Tabela 4 categoriza os processos homogêneo e heterogêneos.

Tabela 4 – Principais Sistema de POAs (FONTE: Adpt. HUANG, et al, 1993)

Sistemas Homogêneos	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
Sistemas Heterogêneos	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
	COM IRRADIAÇÃO
	Material Cerâmico/O ₂ /UV
Sistemas Heterogêneos	Material Cerâmico/H ₂ O ₂ /UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

A eficiência dos POAs com irradiação é influenciada por vários fatores como: temperatura, concentração do poluente, comprimento de onda, taxa de emissão de fótons, pH, e etc. (OPPENLANDER, 2003).

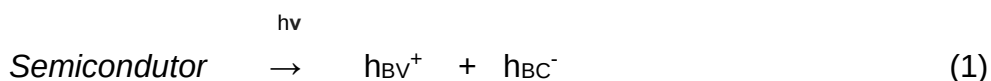
3.5.2.1. Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea pode se enquadrar em um tipo de POA bastante difundida na literatura. O processo se baseia na ativação de um semicondutor por irradiação de luz, sendo ela, solar ou artificial. Em geral, os semicondutores possuem duas importantes regiões de energia, uma de mais baixa energia, a banda de valência (BV) e, uma região de mais alta energia, a banda de condução (BC). A energia de *band gap* (E_g) é descrita como sendo a

energia mínima necessária para excitar o elétron e levá-lo da BV para a BC. (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Existem dois prováveis mecanismos para a fotodegradação através dos POAs, o mecanismo direto e o indireto. O mecanismo direto pode ser baseado na adsorção da molécula do corante na superfície do catalisador, que neste caso, forma um estado reativo responsável pela oxidação direta (SERPONE E EMELIE, 2002).

No mecanismo indireto, a reação acontece com a irradiação de fótons de energia igual ou superior a energia de *banda gap*, com isso, ocorre a excitação eletrônica, levando o elétron da BV para a BC, desta forma, ocorre a formação do par elétron/buraco. A Equação 1 representa este processo.



O par gerado pode sofrer uma recombinação ou ir para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou fazer parte de reações de oxi-redução, com absorção de H_2O , OH^{-} , O_2 (TEIXEIRA E JARDIM, 2004; MATTHEWS, 1984; AL-EKABI E SERPONE, 1988). Conforme mostra as Equações 2 e 3.

Reação entre o buraco e a água adsorvida:



Reação entre o buraco com o OH^{-} presente na superfície do catalisador:



Além destas duas reações, outros compostos reativos também são gerados, segundo as reações mostradas a seguir. Na presença de oxigênio e água, quem recebe os elétrons normalmente é o oxigênio. Este então é reduzido para o radical superóxido $\bullet O_2^{-}$ (4) ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidroperóxido $\bullet OOH$ (5). Estes radicais podem reagir entre eles para formar o H_2O_2 ou $\bullet OH$.



Finalmente, os radicais formados por este mecanismo são responsáveis pela oxidação do composto orgânico, produzindo intermediários e produtos finais. A representação esquemática deste processo envolvendo um semiconductor é apresentada Figura 10.

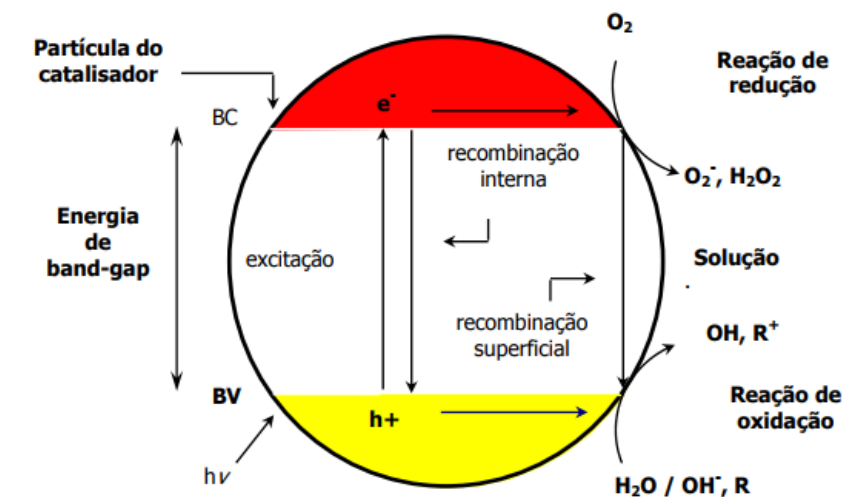


Figura 10 - Fotoativação do catalisador (FONTE: SURI, et al, 1993)

3.5.2.2. Parâmetros que afetam o processo fotocatalítico

Alguns fatores influenciam o processo fotocatalítico, entre eles, o pH reacional, a concentração do corante, a massa de catalisador e a presença de aditivos.

- **Efeito do pH:** o pH tem influência direta na superfície do catalisador, afetando a carga das partículas, o tamanho e as posições das bandas de valência e condução, assim como, o comportamento do corante (TEIXEIRA, et al, 2004). No caso do RNL, este corante possui três pKas (3, 3,5 e 6), devido aos grupos sulfato, sulfônico e amino presentes na

estrutura. Estes valores influenciam diretamente o comportamento do corante neste intervalo de pH (TEIXEIRA, 2011).

- **Efeito da massa do catalisador:** A massa tem influência no processo de degradação, pois, se for usada uma massa grande, o fator da turbidez se faz presente, dificultando a entrada da radiação, com isso a atividade é diminuída (WANG, et al, 2008; MEHTA et al, 2011).
- **Concentração do corante:** A concentração do corante também é um fator, tendo em vista que a degradação diminui com o aumento da concentração do corante. Mantendo-se a massa do catalisador, o aumento da concentração do corante aumenta o número de substâncias orgânicas que serão adsorvidas no catalisador (RAUF, et al, 2009). Tendo em vista o exposto, uma menor quantidade de fótons estará livre para alcançar a superfície do catalisar e assim, menos $\bullet\text{OH}$ são gerados.
- **Presença de aditivos:** O uso de aditivos é um fator importante no que tange a atividade fotocatalítica, sabe-se que adicionar ao leito reacional, por exemplo, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), este um forte oxidante, acelera o processo de formação de radicais hidroxilas, e com isso, a degradação pode se tornar maior (TEIXEIRA, 2002).

Capítulo IV

4. METODOLOGIA

4.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES

Para a síntese dos óxidos mistos com fórmula $KM_2Nb_3O_{10}$ (M= Ca e Sr), seus respectivos oxinitretos lamelares e testes fotocatalíticos foram utilizados os reagentes e equipamentos listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes e Equipamentos utilizados para síntese dos catalisadores

Reagentes	Fórmula Química	Fabricante
Pentóxido de nióbio	Nb_2O_5	CBMM
Oxalato de Potássio	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	Vetec
Hidróxido de Cálcio	$Ca(OH)_2$	Vetec
Carbonato de Estrôncio	$SrCO_3$	Alfa
Ácido nítrico	HNO_3	Vetec
Hidróxido de Tetrabutilamônio	$C_{16}H_{37}NO \cdot 30(H_2O)$	Sigma Aldrich
Corante Amarelo Remazol Ouro	$C_{20}H_{24}N_4O_{11}S_3 \cdot 2Na$	DysterLtda
Equipamentos	Modelo	Fabricante
Balança analítica	AX 200	Shimadzu
Aagitador magnético	PC-420D	Corning
Mufla	EDG10P-S	EDG Equipamentos
Centrífuga	Himac CF 5RX	Hitachi
Estufa	315 SE	Fanem

*CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

4.1.1. Síntese dos óxidos mistos (KCNO e KSNO)

4.1.1.1. Síntese por reação no estado sólido (ES)

Após um longo processo de otimização de síntese (Anexo I) para obter-se as melhores condições de sínteses. Os niobatos lamelares do tipo $\text{KM}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ca}$ e Sr) foram obtidos através da reação do estado sólido, realizada a partir da mistura dos precursores, levando em consideração as proporções estequiométricas pré-estabelecidas.

Os cálculos para obtenção do KCNO e KSNO foram realizados conforme a estequiometria das reações, como mostra as Equações 9 e 10.



O KCNO foi obtido através da mistura de 0,7145 g (3 mols) de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), 0,2656 g (2 mols) de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e 0,2979 g (1,8 mols) de oxalato de potássio monohidratado ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com excesso de 80% do metal alcalino, como forma de minimizar as possíveis perdas de potássio através de sua volatilização. O material foi moído e homogeneizado com água destilada em um almofariz de ágata, e seco em uma estufa a 60°C. Após esta etapa, a mistura foi levada a um tratamento térmico a 1200 °C, por 12 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Para síntese do KSNO foi utilizado o mesmo procedimento relatado para o KCNO, partindo de 0,6105 g (3 mols) de Nb_2O_5 , 0,4521 g (2 mols) de carbonato de estrôncio (SrCO_3) e 0,2538 g (1,8 mols) de oxalato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), também com excesso de 80% do precursor do metal alcalino. A Figura 11 esquematiza o processo de síntese para o KCNO e KSNO por reação no estado sólido

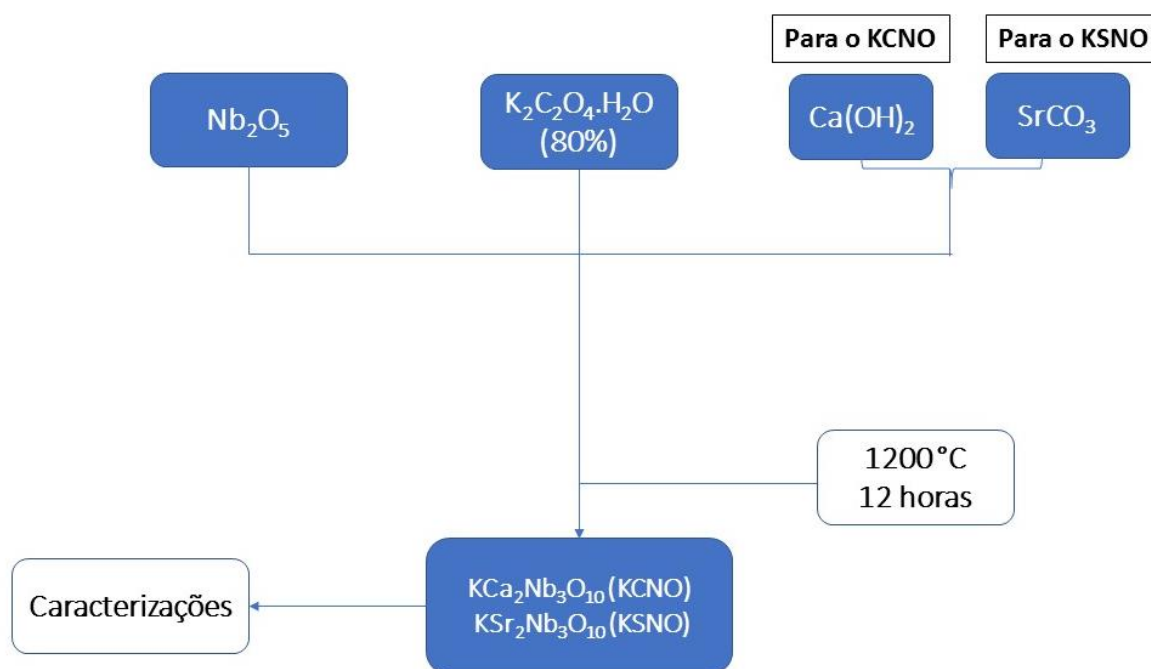


Figura 11 - Fluxograma de síntese do KCNO e KSNO por reação no estado sólido

4.1.1.2. Síntese pelo Método do Sal Fundido (SF)

Para síntese do KCNO usou-se 0,714 g de Nb_2O_5 , 0,297 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,265 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para a obtenção do KSNO foram utilizados 0,6105 g de Nb_2O_5 , 0,254 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,451 g de SrCO_3 . Em ambas as sínteses os precursores foram homogeneizados com água em um almofariz de ágata, e secos em uma estufa a 60 °C. Após obtenção das misturas, foi adicionado 2 g de KCl e novamente trituradas. Posteriormente, para o KCNO foi feito um tratamento térmico a 1000 °C por duas horas, e, para o KSNO 1200 °C por duas horas. Após a obtenção dos materiais estes foram lavados para eliminação total do cloreto.

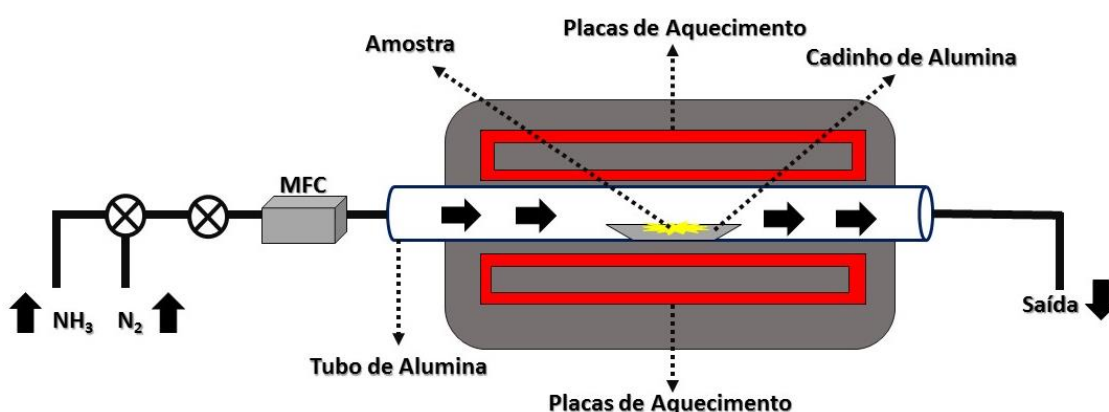
Na Tabela 6 são apresentadas resumidamente as condições de síntese para o KCNO e KSNO pelo método do sal fundido.

Tabela 6 - Condições de síntese do KCNO e KSNO pelo método do sal fundido.

Material	Precursores	Meio Fundente	Proporção (Material: Sal)	Temperatura de Calcinação	Tempo de Calcinação
KCNO	K ₂ CO ₃ , Nb ₂ O ₅ e Ca(OH) ₂	KCl	1:2	1000 °C	2 horas
KSNO	K ₂ CO ₃ , Nb ₂ O ₅ e SrCO ₃	KCl	1:2	1200 °C	2 horas

4.1.2. Síntese dos oxinitretos lamelares (KCNO_N e KSNO_N)

A nitretação dos materiais em fase DJ, por amonólise foi realizada a partir das seguintes condições: excesso estequiométrico de 20 mol% de K₂CO₃ sob fluxo de NH₃ em aproximadamente 30 cm³/min, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, até a temperatura final de 700 °C (MAIA et al, 2015), durante 30 minutos para o KSNO e 2 horas para o KCNO. As reações de nitretação foram realizadas em parceria com os laboratórios do ISCR (Institute de Sciences Chimiques de Rennes – Université de Rennes I, França). A Figura 12 apresenta o sistema utilizado para obtenção dos oxinitretos.

**Figura 12** - Esquema do sistema de nitretação (Adpt. MOURA, 2017)

O esquema que resume as etapas da obtenção dos oxinitretos (KCNO_N e KSNO_N) é apresentado na Figura 13.

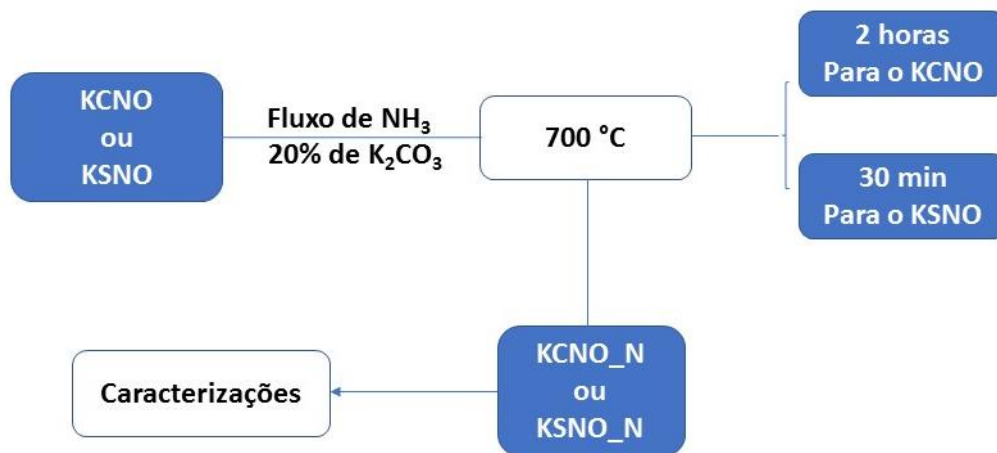


Figura 13 - Esquema de síntese dos oxinitretos KCNO_N e KSNO_N

4.2. PROTONAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS E OXINITRETOS

A fase protonada foi obtida através de uma reação de troca iônica partindo-se da fase potássica dos niobatos, tanto em fase DJ, quanto em fase RP. Com base nos trabalhos abordados na literatura (BIZETO, 2004; MAIA et al, 2015; GAO et al, 2013) otimizou-se a reação a fim de obter-se um melhor rendimento, para isso, cerca de 3 g dos materiais em fase DJ (KCNO e KSNO) e RP (KCNO_N e KSNO_N) foram suspensos em 120 mL de uma solução de ácido nítrico (HNO_3), com concentração de 6 mol/L, e assim, inseridos em um sistema montado para refluxo, com agitação magnética e aquecimento (60 °C) por 3 dias. A cada 24 horas de reação renovou-se a solução de ácido nítrico.

Após a finalização da reação de troca iônica, submeteu-se a solução resultante a uma centrifugação, de modo a separar o sólido. Logo após o material foi lavado com água destilada até que fosse atingido e mantido o pH da água, e por fim, seco (60 °C), seguindo para as caracterizações a quais serão denotadas por HCNO, HSNO, HCNO_N e HSNO_N.

4.3. ESFOLIAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS E OXINITRETOS

A esfoliação foi otimizada conforme condições iniciais mencionadas na literatura (GAO et al, 2013; MAEDA e MALLOUK, 2009). Com isso, partiu-se de uma amostra de 40 mg do material em fase DJ (HCNO e HSNO) e RP (HCNO_N e HSNO_N) e reagiu-se com um volume de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH, 40% em H₂O). O volume utilizado foi determinado através da razão molar 1:10 de TBAOH.

A reação foi desenvolvida em um sistema semelhante ao da protonação, durante 21 dias. Após finalização deixou-se o sistema em repouso por 24 horas, para sua decantação. Observou-se o aparecimento de duas fases: uma sólida que ficou decantada no fundo do balão e uma solução coloidal composta pelas nanofolhas esfoliadas. Foi separado a solução em frascos de vidro transparente e submetidos ao teste do efeito Tyndall. Os sólidos depositados no fundo do balão serão denominados por: TBACNO, TBASNO, TBACNO_N e TBASNO_N, estes foram secos em uma estufa a 60 °C e submetido a caracterizações.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As caracterizações abordadas neste tópico foram fundamentais para identificação dos materiais sintetizados e análise de suas respectivas modificações mediante a procedimentos como: nitretação, protonação e esfoliação. As condições de análise estão dispostas nos tópicos a seguir.

4.4.1. Difração de Raios X (DRX)

Todos os materiais sólidos foram caracterizados por DRX. As amostras foram peneiradas usando uma peneira de 200 mesh. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, usando-se radiação K α Cu (λ = 1,5406°) a temperatura ambiente. Foi empregada uma varredura no intervalo 2 θ de 5 a 80°, com um passo de 0,02° e velocidade de

2°s^{-1} . As análises de DRX foram realizadas no Núcleo de Extensão e Pesquisa, Laboratório de Combustíveis e de Materiais (NEP-LACOM).

Para realizar os cálculos dos parâmetros de rede foi usado o programa Rede 93, para os quatro mais intensos planos de cada estrutura. Os valores da largura a meia altura (FWHM) foram definidos a partir do pico principal e de maior intensidade de cada material, utilizando o software Peak Fit. Para determinação do tamanho dos cristalitos foi empregada a equação de Scherrer (Equação 11 e Equação 12).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (11)$$

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (12)$$

Onde:

D = tamanho dos cristalitos

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética incidida

Θ = ângulo de difração de Bragg

β = valor da largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso

B = FWHM da amostra

b = FWHM do quartzo (usado como padrão o SiO_2)

O cálculo do volume da célula unitária foi realizado a partir da equação Equação 13.

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (13)$$

Sendo:

V= volume da célula unitária ($\text{\AA}^3$)

a, b e c = Parâmetros de rede em ($\text{\AA}$)

4.4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos em um equipamento IR PRESTIGE-21, da marca Shimadzu. As análises foram feitas a partir do método de pastilhas, com brometo de potássio (KBr), numa proporção de amostra de 1 mg e 100 mg de KBr (previamente seco em estufa). Após a pesagem, as massas foram homogeneizadas em um almofariz de ágata e comprimidas em uma prensa a uma pressão de 80 kN/mm², e assim, realizada a análise, com uma varredura de 4000 a 400 cm⁻¹.

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho proporcionou a identificação dos principais estiramentos de ligação e deformações angulares dos compostos, partindo de suas frequências vibracionais, e com isso, foi possível a verificação dos fragmentos químicos presentes em cada material. As análises de infravermelho foram realizadas no NPE- LACOM.

4.4.3. Espectroscopia RAMAN

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Raman Bruker IFS28/FRA106, com laser de Neodímio. Os espectros foram obtidos no ISCR (Institute de Sciences Chimiques de Rennes – Université de Rennes I).

4.4.4. Análise térmica (TG/TDA)

As medidas termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas do material sólido após esfoliação com TBAOH. As análises foram realizadas em um analisador térmico de modelo DTG-60H da Shimadzu, as condições de análise foram de aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumina, sob um fluxo de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético e uma variação de temperatura da ambiente (T_{amb}) a 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. As análises termogravimétricas e de análise térmica foram

realizadas em no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfícies (LCCQS) na UFPB.

4.4.5. Espectroscopia de absorção do UV-Vis

As análises de espectroscopia de absorção no UV-VIS foram realizadas no NPE- LACOM, em um espectrofotômetro UV-2550 da Shimadzu, no modo de reflectância difusa, com acessório de integração esférica. As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm.

Com base nas curvas de absorbância foram realizados os cálculos para obtenção dos valores de energia do *band gap*, para isso, o método de Kubelka-Munk (MALČIĆ, V.D, MIKOČEVIĆ, Z.B., ITRIĆ, K., 2011) foi utilizado. O erro relacionado as medidas de band gap é estimado em 0,05 eV. A Equação 14 foi utilizada para obtenção dos espectros de absorção.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (14)$$

Onde R é a reflectância absoluta da amostra e F (R) é proporcional ao coeficiente de extinção (α). As energias de *Band Gap* foram estimadas a partir do ponto de interseção da linearidade do gráfico com a linha de base extrapolada.

A espectrometria de UV-Vis também foi utilizada para as análises das soluções pré e pós fotocatalise, para isso, foi realizado através do modo de absorbância, com acessório para líquidos, em cubetas de quartzo e água destilada com padrão das medidas.

4.4.6. Fotoluminescência (PL)

A avaliação da fotoluminescência dos materiais foi realizada com um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição constituído de um lock-in

SR-530, controlado por meio de um computador. Nesta análise utilizou-se um laser de Kr (Coherent Innova) com potência de saída de 200 mW e o comprimento de onda de excitação foi de 3,53 eV. As análises foram realizadas no Instituto de Física da USP, em São Carlos.

4.4.7. Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

A análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva foi realizada em um EDX-7000, Shimadzu, com radiação de ródio. Foram utilizados padrões internos do equipamento. O método utilizado foi o quantitativo (Quanti-FP). As análises foram executadas no Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais (LANANO), no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB).

4.4.8. Análise elementar de nitrogênio

As análises elementares de nitrogênio foram fundamentais para quantificar a inserção deste nas estruturas RP. Para isso, usou-se analisador LECO TC-600, com método de fusão com gás inerte e padrão interno da LECO, de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. As análises foram realizadas no ISCR, na Université de Rennes 1, França.

4.4.9. Medidas de adsorção/dessorção de N_2 para determinar área Superficial Específica (BET)

Inicialmente, as amostras foram tratadas a 250 °C por 2 horas em um BelprepII, da BEL, com fluxo de N_2 (g), para eliminação de impurezas adsorvidas na superfície. As amostras foram, então, analisadas em um instrumento de adsorção volumétrica BELSORPII, da BEL JAPAN, com isotermas de N_2 (g), na temperatura de 77 K. O cálculo da área superficial foi realizado utilizando o método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (BET)

(BRUNAUER *et al*, 1938) a partir dos dados de fisissorção de nitrogênio. As análises foram realizadas no LANANO, no IFPB.

4.4.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

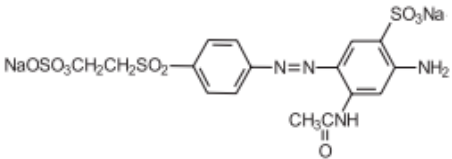
As caracterizações por MET foram realizadas para comprovação da estrutura após o procedimento de esfoliação, bem como, a presença de nanofolhas de CNO^- e SNO^- . As imagens de MET bem como a difração de elétrons foram obtidas em um microscópio LaB_6 , Philips CM200 de 200 kV e um LaB_6 Jeol 2019 também de 200 kV. As análises foram realizadas no ISCR, na Université de Rennes 1, França.

4.5. TESTES FOTOCATALÍTICOS

4.5.1. Corante: Remazol amarelo ouro (RNL)

O corante utilizado para os testes fotocatalíticos foi o Remazol Amarelo Ouro (RNL), as características do corante estão elencadas na Tabela 6.

Tabela 7 - Características do Corante RNL

Características	Corante (RNL)
Fórmula Molecular	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₁₁ S ₃ .2Na
Peso Molecular (g/mol)	636
Comprimento de onda (λ _{máx} - nm)	411
pK _a	3; 3,5 e 6
Fórmula estrutural	

4.5.2. Testes fotocatalíticos

Para realização dos ensaios fotocatalíticos, partiu-se de uma massa de catalisador de 66,7 mg, massa otimizada a partir de outros trabalhos desenvolvidos no grupo de pesquisa, no entanto, também se realizou os testes com uma massa de 100 mg, a fim de avaliar os comportamentos fotocatalíticos com a variação de massa. Acrescentou-se as fases ativas 100 mL da solução de corante a 10 mg.L⁻¹ (ppm), em pH 3 (corante parcialmente desprotonado) e pH 6 (corante totalmente desprotonado). Realizou-se os testes em condições de temperatura ambiente.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um sistema construído pelo grupo de materiais do NPE-LACOM, este, consiste em uma caixa de madeira, com dimensões de 50 cm x 50 cm x 50 cm e cobertura interna com papel alumínio. O conjunto é composto por dois coolers em suas laterais que proporcionam a entrada e saída de ar, possuem três lâmpadas que emitem radiações do tipo UVc 254 nm (4,9 eV), tendo como fabricante a OSRAM e modelo Puritec HNS S 9 W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF), fixadas na parte superior do reator. Dentro do sistema encontra-se uma chapa de agitação magnética que permanece ligada por todo processo. A reação acontece em um reator de quartzo possuindo um volume máximo de 150 ml. O sistema é esquematizado na Figura 14.

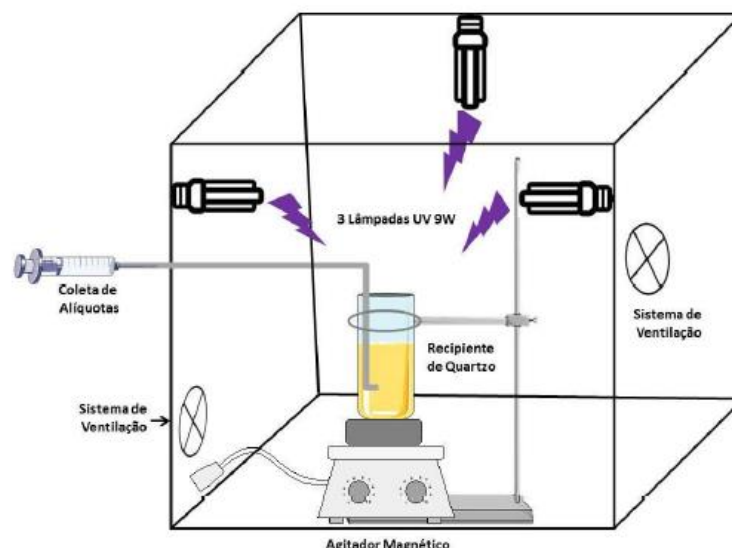


Figura 14 - Esquema do sistema fotocatalítico (FONTE: Adpt. LIMA, 2016)

Em intervalos de tempos determinados (a cada meia hora) foram retiradas alíquotas através de um sistema de coleta de amostras, com seringa e centrifugadas por 30 minutos com rotação de 5000 rpm.

Após procedimento acima relatado, a alíquota foi levada a análise em um espectrômetro de absorção no UV-Vis, com objetivo de analisar o processo de descoloração do RNL, para isso, estas foram acompanhadas com base na banda a 411 nm, sendo este o comprimento de onda característico da ligação azo do RNL. Na Figura 15 estão resumidas as etapas das reações fotocatalíticas.

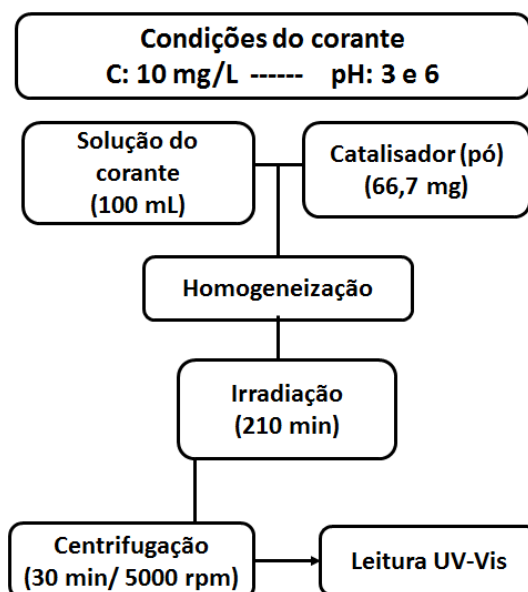


Figura 15 - Fluxograma referente às reações fotocatalíticas

As condições de fotólise foram realizados em 100 mL do corante, mantendo o sistema sob agitação, sem a presença dos fotocatalisadores. Foram retiradas alíquotas em intervalos de tempos estabelecidos e assim analisados no UV-Vis. Os testes no escuro (adsorção), foram realizados com a presença do catalisador e 100 mL de corante, sem a irradiação de luz, as alíquotas também foram retiradas a cada 30 minutos e analisadas por UV-vis.

Para calcular-se o percentual de descoloração do corante mediante as reações, utilizou-se a Equação 15.

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (15)$$

Têm-se:

C_i = Concentração inicial do corante RNL (mg/L)

C_f = Concentração final do corante RNL (mg/L)

Capítulo V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes a obtenção e caracterização do KCNO, KSNO e seus derivados, assim como a aplicação deles na fotodegradação do corante RNL.

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

5.1.1. Avaliação dos métodos de síntese dos óxidos mistos (KCNO e KSNO)

A Figura 16 mostra os difratogramas obtidos do $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KCNO) e do $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KSNO) por reação no estado sólido. Os planos de difração foram indexados conforme as fichas cristalográficas JCPDS 035-1294 para o KCNO e JCPDS 051-1876 para o KSNO, ambas pertencendo ao sistema ortorrômbico.

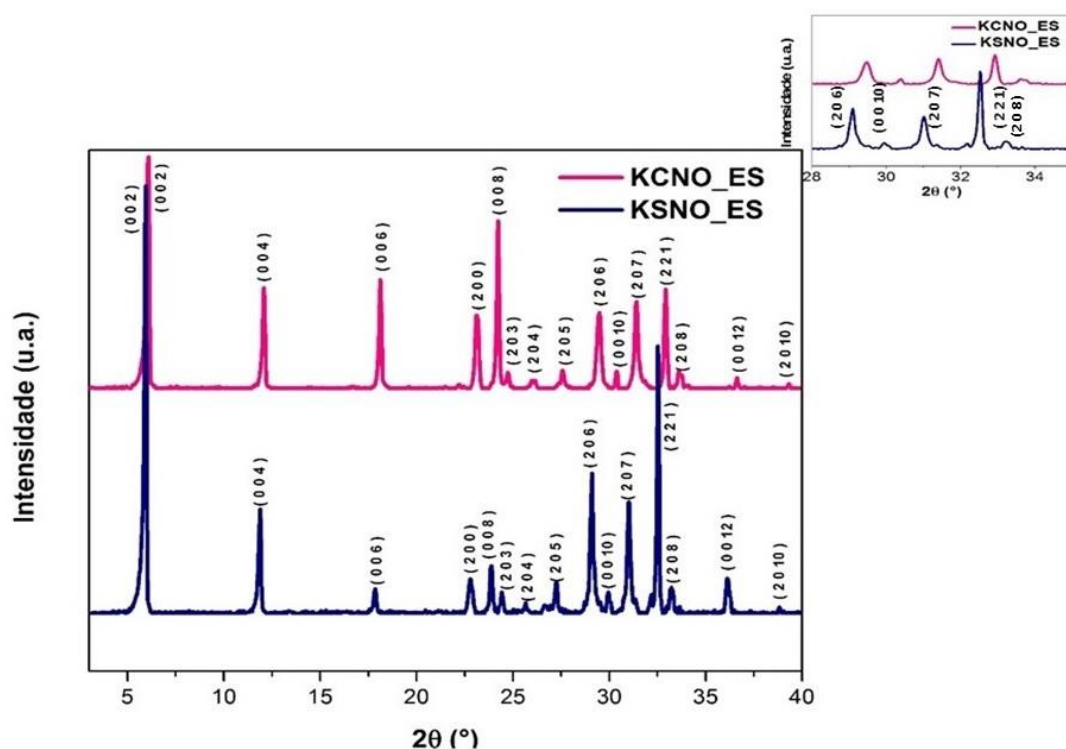


Figura 16 - Difratogramas do KCNO e KSNO obtidos por reação no estado sólido com *inset* ampliando a região de 28 a 34 °.

A análise dos difratogramas apresentados mostra a obtenção dos materiais com a ausência de fases secundárias e planos de difração iguais para o KCNO e KSNO. Os materiais apresentam uma cristalinidade alta e picos bem definidos, o que indica organização a longo alcance.

Como observado no *inset* da Figura 16, os picos de difração mostram que a mudança no *sítio A* da perovskita lamelar promove pequenos deslocamentos para ângulos menores nos planos para o KSNO. Este fato pode estar relacionado a entrada de um cátion com raio iônico maior (Sr^{2+}), que promove distâncias maiores (YIM, et al, 2015).

Assim como os materiais foram obtidos no estado sólido (ES), foi possível sintetizar o KCNO e o KSNO a partir de reações pelo método do sal fundido (SF). Na Figura 17 são apresentados os difratogramas obtidos para esse método de síntese.

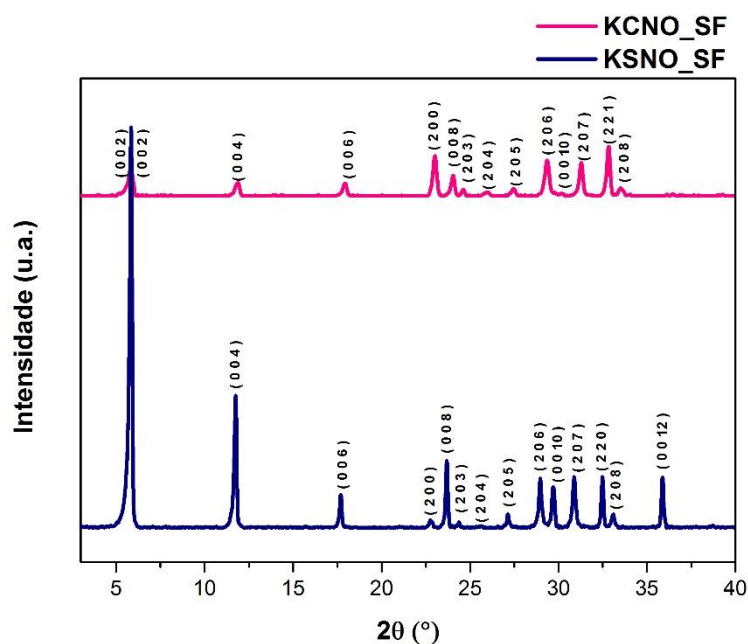


Figura 17 - Difratogramas do KCNO e KSNO pelo método do sal fundido.

Nos difratogramas apresentados na Figura 17, verifica-se a obtenção dos materiais com a ausência de fases secundárias. O método de síntese apresenta vantagens no que tange a redução do tempo de síntese, porém apresenta redução da cristalinidade no KCNO, devido ao material não ter tido tempo suficiente para sua cristalização, bem como a quantidade de calor.

Com base nos resultados obtidos nos difratogramas, foram calculados os parâmetros de rede, volume da célula unitária, FWHM (*Full Width at Half Maximum*) e tamanho médio de cristalito ($\bar{t}$), para as amostras sintetizadas por ambos os métodos. Estes resultados estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária, FWHM e tamanho médio de cristalito ($\bar{t}$) para o KCNO e KSNO pelo ES e SF.

Amostra		KCNO_ES	KCNO_SF	KSNO_ES	KSNO_SF
a (Å)	Teo(*)	7,7	7,7	7,8	7,8
	Exp(**)	7,6	7,7	7,7	7,5
b (Å)	Teo(*)	7,7	7,7	7,8	7,7
	Exp(**)	7,7	7,7	7,8	8,0
c (Å)	Teo(*)	29,5	29,5	29,9	29,9
	Exp(**)	29,4	29,6	29,9	29,9
Volume (Å ³)	Teo(*)	1749,0	1759,3	1819,1	1819,1
	Exp(**)	17,43,1	1754,9	1795,8	17,95,8
FWHM (°)	Exp(**)	0,12	0,16	0,18	0,17
$\bar{t}$ (nm)	Exp(**)	67,2	40,8	79,8	66,7

*Valores teóricos **Valores experimentais

Quando se compara os resultados em função dos métodos de síntese, verifica-se que não há grandes variações no que tange os parâmetros de rede, corroborando com os dados teóricos. Porém, no que diz respeito ao tamanho médio de cristalito pelo SF verifica-se variações consideráveis, este fato pode ser justificado em função da redução do tempo de síntese, quando comparado com o estado sólido. A diferença ainda é mais visível no KCNO_SF, pois além do material ser obtido com menor tempo, a temperatura também é reduzida. Esta redução de tempo e temperatura afetam diretamente no processo de cristalização do material.

5.1.2. Protonação e esfoliação dos óxidos mistos (KCNO e KSNO)

Os materiais após sintetizados foram protonados e a partir de suas formas ácidas foram levados a reações de esfoliação. Na Figura 18 reúne os difratogramas obtidos do KCNO, HCNO e TBACNO.

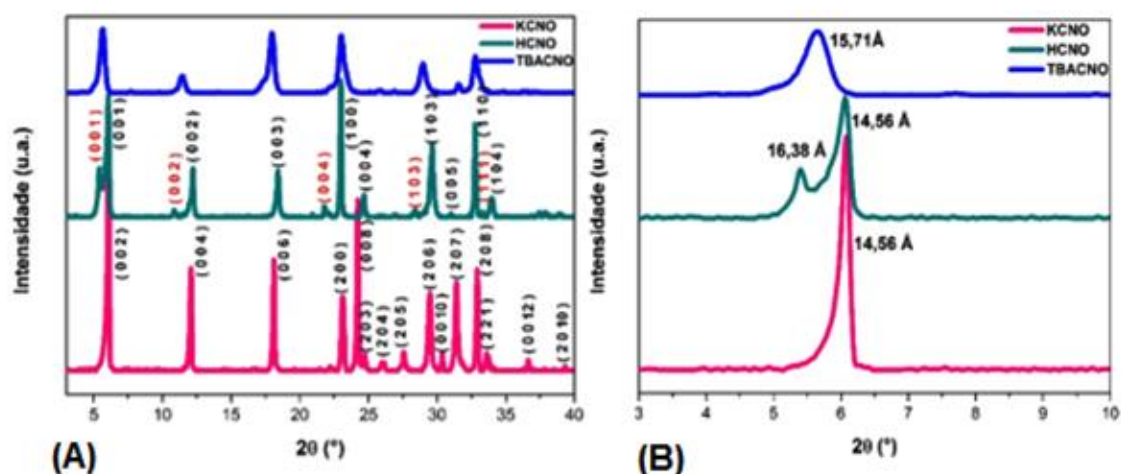


Figura 18 – (A) Difratogramas do KCNO, HCNO e TBACNO (B) ampliação dos difratogramas (A) de 3° a 10°.

Como observado nos difratogramas da Figura 18, percebe-se que após reação de protonação (HCNO) há a presença de uma duplicidade de picos, um deles possuindo distância interlamelar de 16,38 Å ($2\theta = 5,4^\circ$) e outro de 14,56 Å ($2\theta = 6,1^\circ$). Após esfoliação (TBACNO), a partir do HCNO, as medidas realizadas nessa faixa de 2θ indicam que não houve intercalação, a não ser que um pico referente ao material intercalado se encontre em ângulos menores que 3° .

Para Yim e colaboradores (2015) entre o KCNO e o HCNO deverá haver um deslocamento para ângulos mais baixos do pico referente ao plano (0 0 1). Isso acontece devido a um aumento das medidas do eixo *c* em função da entrada dos prótons na região interlamelar.

Contudo, a duplicidade de picos no material em sua forma ácida (HCNO), poderia ser fruto de uma protonação incompleta, pois existem picos do KCNO que coincidem com picos do HCNO.

Para descartar essa possível hipótese, fez-se uma análise de DRX acoplado a uma câmara quente no HCNO. Para esta situação, submeteu-se o material a uma temperatura de 100°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min por 30 minutos. Com isso, foram obtidos os difratogramas mostrados na Figura 19.

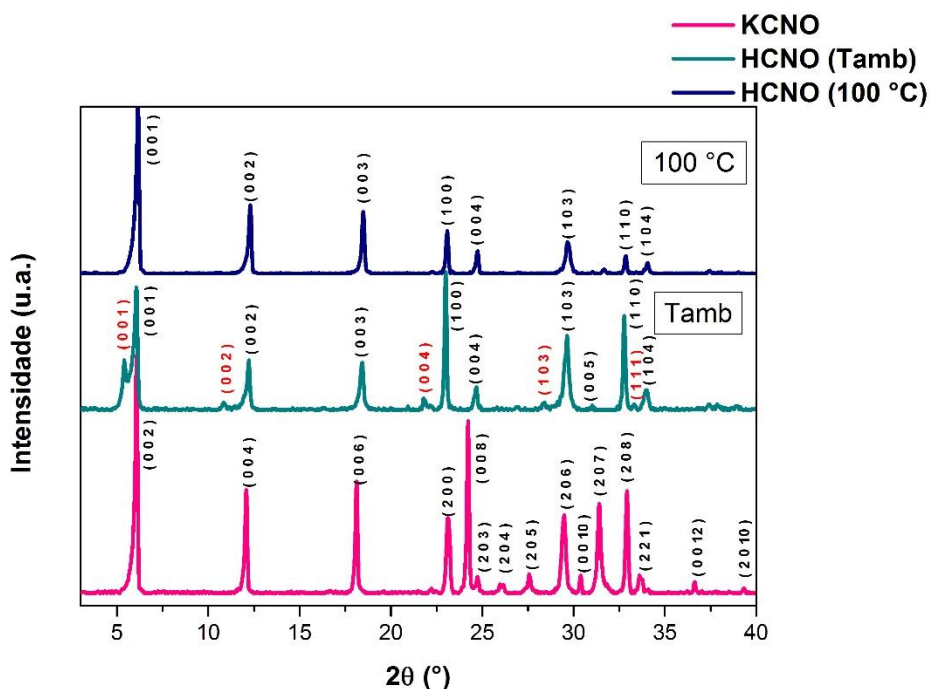


Figura 19 - Difratomogramas do KCNO, HCNO (Tamb) e HCNO (100°C).

Foi observado na Figura 19 o desaparecimento da duplicidade dos picos em HCNO (100°C). Com isso, pode-se ter um indicativo de que um dos picos duplos do HCNO (Tamb) poderia estar relacionado com uma fase hidratada. Com isso, este material também foi indexado a uma ficha cristalográfica que apresenta o HCNO hidratado com 1,5 moléculas de água. Os picos indexados em vermelho no HCNO correspondem a ficha cristalográfica JCPDS 039-0915 e os picos em preto a ficha de número 040-0884.

Após a reação de esfoliação, a solução sobrenadante foi submetida a um teste do efeito Tyndall. Com esse teste é possível ter um indicativo se há a presença de nanopartículas em suspensão, visto que, o efeito acontece quando há a dispersão de luz. Na Figura 20 mostra-se a realização do teste.



Figura 20 - Efeito Tyndall para o material após esfoliação.

Conforme mostra a Figura 20, vê-se claramente o trajeto contínuo do laser que indica a presença de partículas em suspensão.

O mesmo procedimento realizado para o KCNO foi feito para o KSNO. Após sintetizados, os materiais foram protonados e a partir de suas formas ácidas foram levados a reações de esfoliação (TBASNO). A Figura 21 reúne os difratogramas obtidos do KSNO, HSNO e TBASNO.

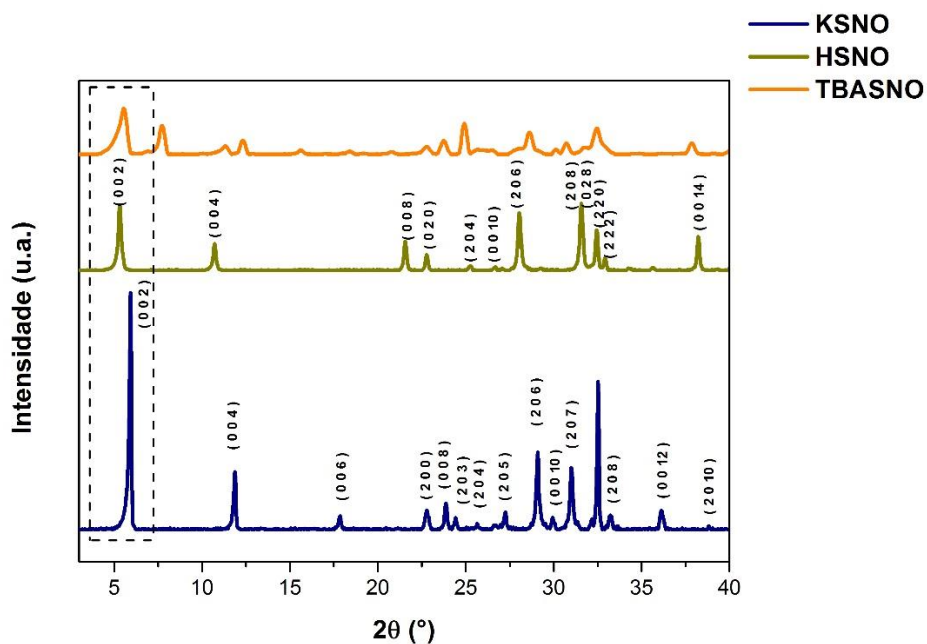


Figura 21 - Difratogramas do KSNO, HSNO e TBASNO.

Observa-se que há o deslocamento para ângulos menores a medida que se realiza a protonação, o que evidencia um aumento na distância interlamelar após a inserção de prótons hidratados. Porém, aparentemente se observa o mesmo comportamento para o material esfoliado, quando comparado ao TBACNO. Neste caso, pode-se ter a indicação de uma não intercalação do TBA^+ na região interlamelar.

5.1.3. Avaliação dos oxinitretos lamelares (KCNO_N e KSNO_N)

Após a reação de amonólise, os óxidos de coloração branca das fases KCNO e KSNO produziram um pó amarelo e laranja, respectivamente. A coloração se manteve estável depois das sínteses.

A partir do KCNO e KSNO, os materiais foram nitretados denominados respectivamente por: KCNO_N e KSNO_N. Estes foram encaminhados para caracterização por DRX, os difratogramas referentes a eles estão contidos na Figura 22.

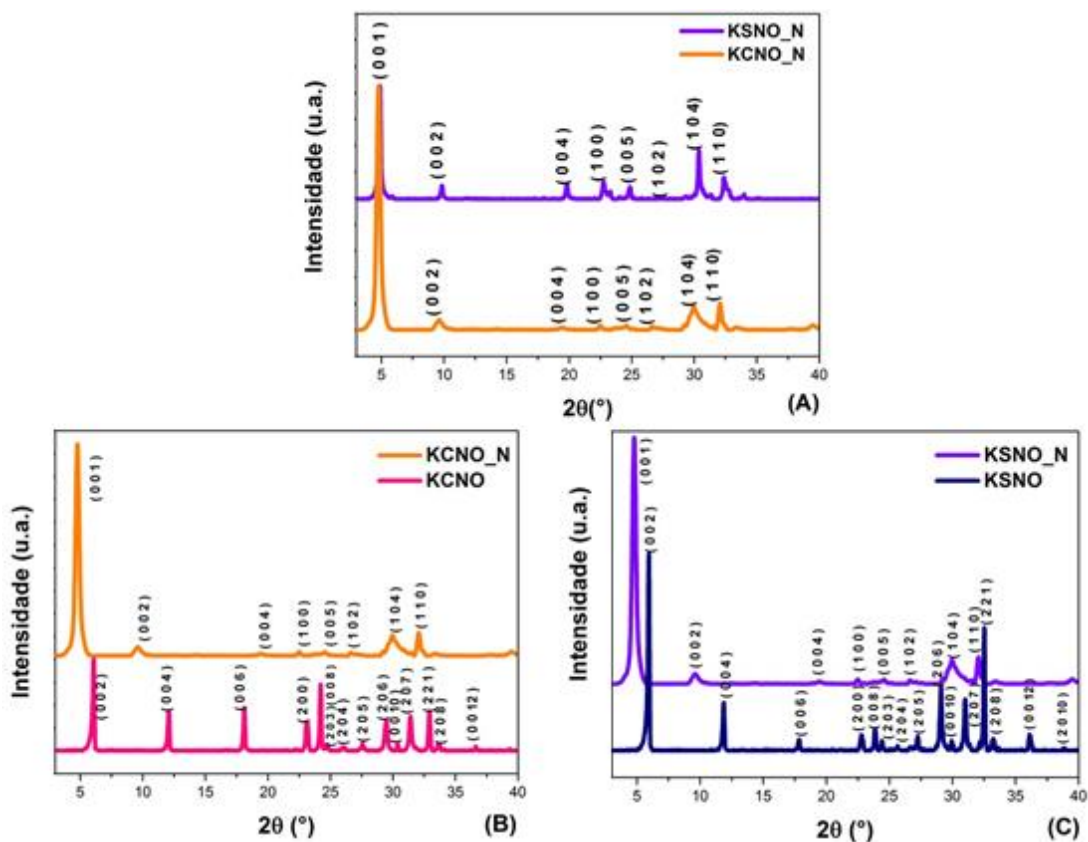


Figura 22 - Difratogramas do (A) KCNO_N e KSNO_N (B) KCNO e KCNO_N e (C) KSNO e KSNO_N

Os resultados confirmam a interconversão da fase DJ em RP durante a amonólise em função dos deslocamentos observados, principalmente nos planos lamelares (0 0 1) e (0 0 2). Estes indicam que após a nitretação os valores do eixo *a* e *c* foram modificados (MAIA, et al, 2015). Entre o KCNO_N e KSNO_N na Figura 21 (A), não são observadas grandes modificações a longo alcance.

A Tabela 8 representa os cálculos dos parâmetros de rede, volume de célula unitária, FWHM e tamanho médio de cristalito para as espécies protonadas e esfoliadas do KCNO e KSNO.

Tabela 9 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária, FWHM e tamanho médio de cristalito para as espécies protonadas e esfoliadas do KCNO e KSNO.

Amostra		HCNO_Anidro	HCNO_Hidratado	TBACNO	HSNO	TBASNO
a (Å)	Teo(*)	3,8	3,8	-	7,8	-
	Exp(**)	3,8	3,8	-	7,7	-
b (Å)	Teo(*)	3,8	3,8	-	7,8	-
	Exp(**)	3,8	3,8	-	7,7	-
c (Å)	Teo(*)	14,4	16,4	-	32,9	-
	Exp(**)	14,3	16,2	-	233,9	-
Volume (Å³)	Teo(*)	207,9	233,9	-	1995,5	-
	Exp(**)	206,5	233,9	-	1950,6	-
FWHM (°)	Exp(**)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
$\bar{t}$ (nm)	Exp(**)	49,8	49,9	19,4	50,5	14,8

*Valores teóricos **Valores experimentais

Nas fases protonadas e intercaladas das estruturas do KCNO_N e KSNO_N observa-se que ambos seguem uma tendência inversa no que diz respeito ao FWHM e tamanho médio de cristalito ($\bar{t}$). Com as modificações nas estruturas percebe-se que o material vai se desorganizando a longo alcance.

5.1.4. Protonação e esfoliação dos oxinitretos lamelares (KCNO_N e KSNO_N)

De forma semelhante aos óxidos mistos, os oxinitretos (KCNO_N e KSNO_N) foram protonados e esfoliados. Os difratogramas dos materiais nitretados e seus derivados estão mostradas na Figuras 23.

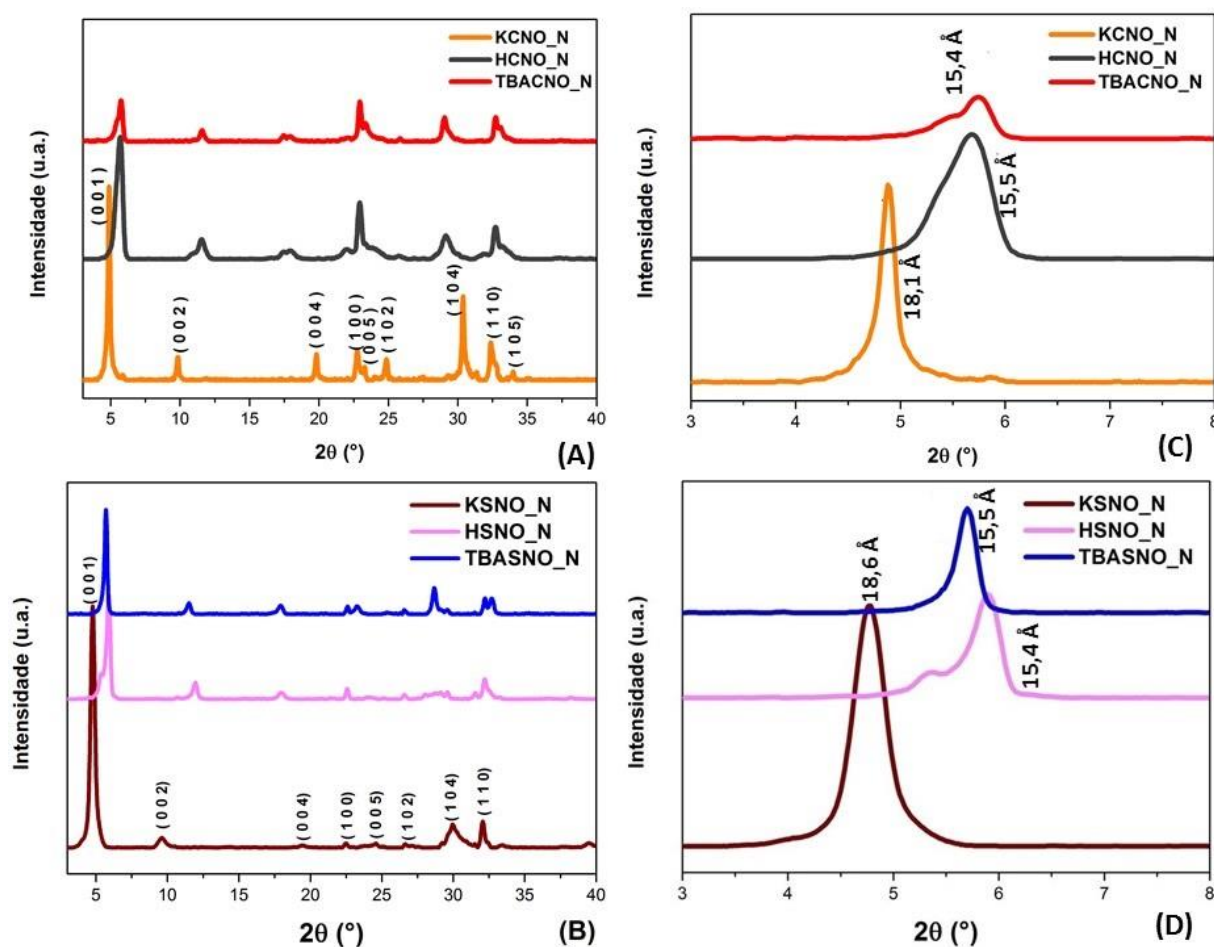


Figura 23 - Difratogramas dos materiais nitretados com suas formas ácidas e esfoliadas (A) KCNO_N, HCNO_N e TBACNO_N; (B) KSNO_N, HSNO_N e TBASNO_N; (C) Ampliação dos difratogramas (A) na região 2θ 3 a 8°; (D) Ampliação dos difratogramas (B) na região de 2θ 3 a 8°.

Nos difratogramas mostrados na Figura 23 (A) e (B), observa-se um fato diferenciado quando comparado aos materiais em fase DJ. Após a reação de protonação (HCNO_N e HSNO_N) os picos lamelares (0 0 1) das fases RP são deslocados para ângulos maiores, o que indica que a distância interlamelar é menor, essa diminuição está atrelada ao deslocamento diferenciado na fase RP, como observado no trabalho de Golpalakrishnan e Braht (1987).

No que diz respeito a esfoliação das espécies em fase RP, observa-se no difratograma da Figura 21(A) que não há evidência de intercalação do TBA⁺ na estrutura do HCNO_N devido a não alteração das distâncias interlamelares, que se manteve em 15,48 Å ($2\theta = 5,70^\circ$).

Na literatura observa-se a grande dificuldade que os materiais em fase RP tem de intercalar bases orgânicas (MAIA, et al, 2015). Felizmente, a intercalação estequiométrica de uma base orgânica não é necessariamente importante para que a esfoliação ocorra, já que as lamelas se separarão quando apenas uma fração dos prótons são substituídos por uma base orgânica forte e volumosa. Por exemplo, o HCa₂Nb₃O₁₀ esfolia quando apenas 15-20% de prótons são substituídos por cátions TBA⁺. Em outros casos a intercalação de 30-50% é ideal para que a esfoliação aconteça. Desse modo, as fases RP precisariam de pequena quantidade de TBA⁺ para que a esfoliação aconteça (SCHAAK e MALLOUK, 2000).

O teste do efeito Tyndall realizado para as amostras de TBACNO_N e TBASNO_N comprovaram a existência de nanopartículas em suspensão.

5.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRATERMELHO (FTIR)

Os niobatos lamelares são formados de octaedros altamente distorcidos (OAD) e de octaedros levemente distorcidos (OLD), sendo eles compreendidos por ligações Nb-O. Os OAD são aqueles octaedros que se encontram localizados mais próximo a região interlamelar. Os OLD compreendem os octaedros que estão no centro das lamelas. Nos OAD, as ligações terminais possuem característica de ligações duplas.

Na Figura 24 são apresentados os espectros vibracionais de infravermelho das amostras de KCNO e KSNO.

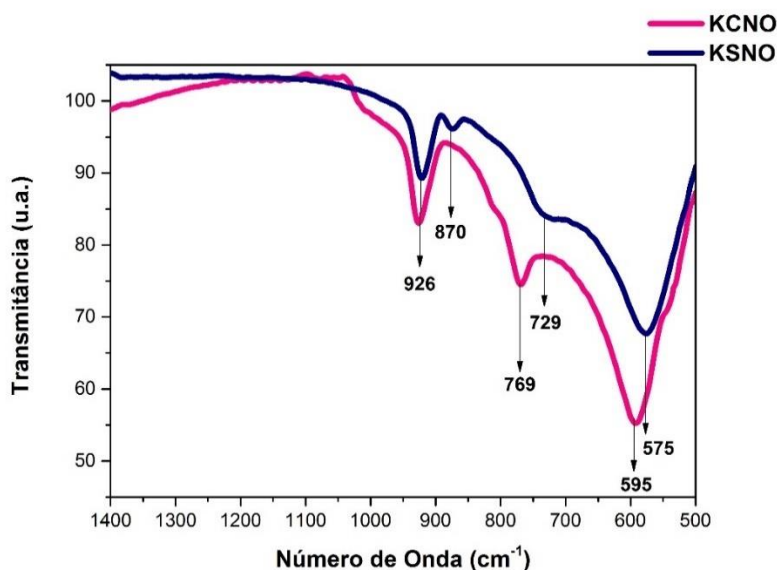


Figura 24 - FTIR das amostras KCNO e KSNO

Com base no que se observa nos espectros mostrados na Figura 24, percebe-se que o KSNO apresenta bandas equivalentes ao KCNO, exceto a banda de 870 cm^{-1} , além de um sutil deslocamento para números de onda menores.

Em consonância com o que reporta a literatura, as bandas na região de 926 , 769 e 595 cm^{-1} correspondem a três bandas referentes as ligações Nb-O. A banda em aproximadamente 925 cm^{-1} é o alongamento vibracional Nb-O. Em 769 cm^{-1} é referente as vibrações de estiramento assimétrico (Nb-O-Nb) dos OAD. A banda em aproximadamente 595 cm^{-1} corresponde aos estiramentos assimétricos (Nb-O-Nb) dos octaedros centrais, ou, dos OLD (YIM, et al, 2015).

A banda de 870 cm^{-1} no KSNO, também é visualizada nos espectros apresentados na literatura (YIM, et al, 2015; ZHONG, et al, 2001), porém em intensidades baixas. No entanto, no trabalho de Lanfredi, Nobre e Lima (2010) em uma estrutura semelhante ao KSNO, se reporta que essa banda possa estar associada ao estiramento ao Nb-O apical nos OAD, indicando um aumento do comprimento de ligação Nb-O (LANFREDI, NOBRE E LIMA 2010).

Os deslocamentos apresentados na Figura 24 podem ser justificadas devido ao tamanho dos cátions que estão presentes no *sítio* A. O KCNO provoca uma maior distorção nos octaedros NbO_6 , com isso, há um encurtamento das ligações Nb-O, o deslocando para regiões de maiores energias.

Após a realização da reação de protonação, as formas ácidas do KCNO e KSNO, respectivamente, HCNO e HSNO, foram caracterizadas também por infravermelho, como mostra os espectros apresentados na Figura 25.

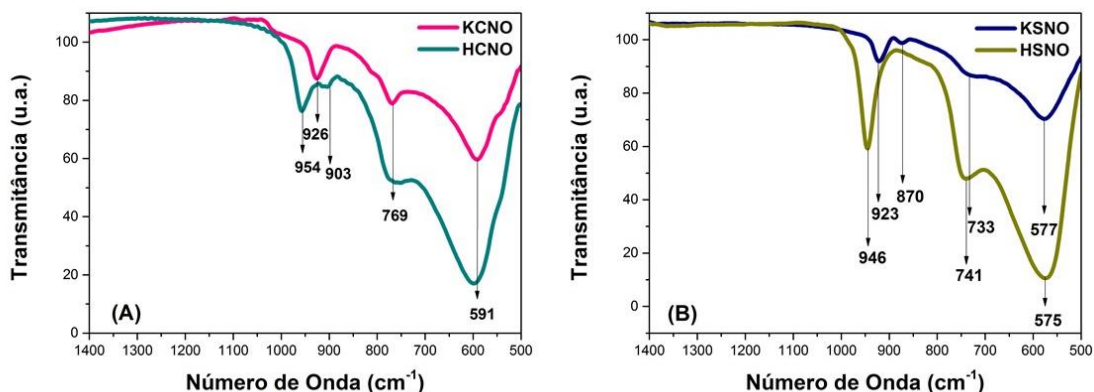


Figura 25 - Materiais: (A) KCNO: potássico e protonado (B) KSNO: potássico e protonado.

Os espectros de infravermelho da Figura 25 (B) mostram o deslocamento da banda de 923 cm^{-1} do KSNO para 946 cm^{-1} no HSNO e de 926 cm^{-1} para 954 cm^{-1} no KCNO. Isso pode ser explicado devido ao aumento das interações entre os cátions intercalados na região interlamelar com as ligações Nb-O terminais (YIM, et al, 2015)

A Figura 26 exibe os espectros de FTIR dos materiais em fase DJ (KCNO e KSNO) com os seus respectivos oxinitretos em fase RP (KCNO_N e KSNO_N).

É possível observar que os espectros de cada óxido comparado ao respectivo oxinitreto são semelhantes, a menos da região entre 1800 e 1100 cm^{-1} , onde a fase nitretada apresenta duas bandas largas em torno de 1640 e 1370 cm^{-1} , inexistentes para seus óxidos.

Dirtu e colaboradores (2006), estudando o processo de decomposição térmica da amônia, evidenciaram a formação de hidrazina (N_2H_4), como intermediário. Este fato poderia explicar a formação de uma série de espécies nitrogenadas, durante o processo de amonólise, que seriam responsáveis pela nitretação do material.

Com base nesta evidência pode-se explicar a banda larga em torno de 1640 cm^{-1} , como sendo uma associação dos sinais referente ao estiramento N-H (ZHOU, et al, 2012) com a deformação angular de moléculas de água

(ZHANG, et al, 2013). Por outro lado, o conjunto de bandas entre 1520 e 1150 cm^{-1} seriam associadas a estiramentos de ligações NO intersticiais, provenientes de diferentes possíveis grupos (nitro, nitrito e hiponitrito), conforme a literatura (NAKAMOTO, 2009; ZHOU, et al, 2012; SAKTHIVEL, 2004). Estes resultados evidenciam que a nitretação seria responsável pelo aparecimento de nitrogênio intersticial.

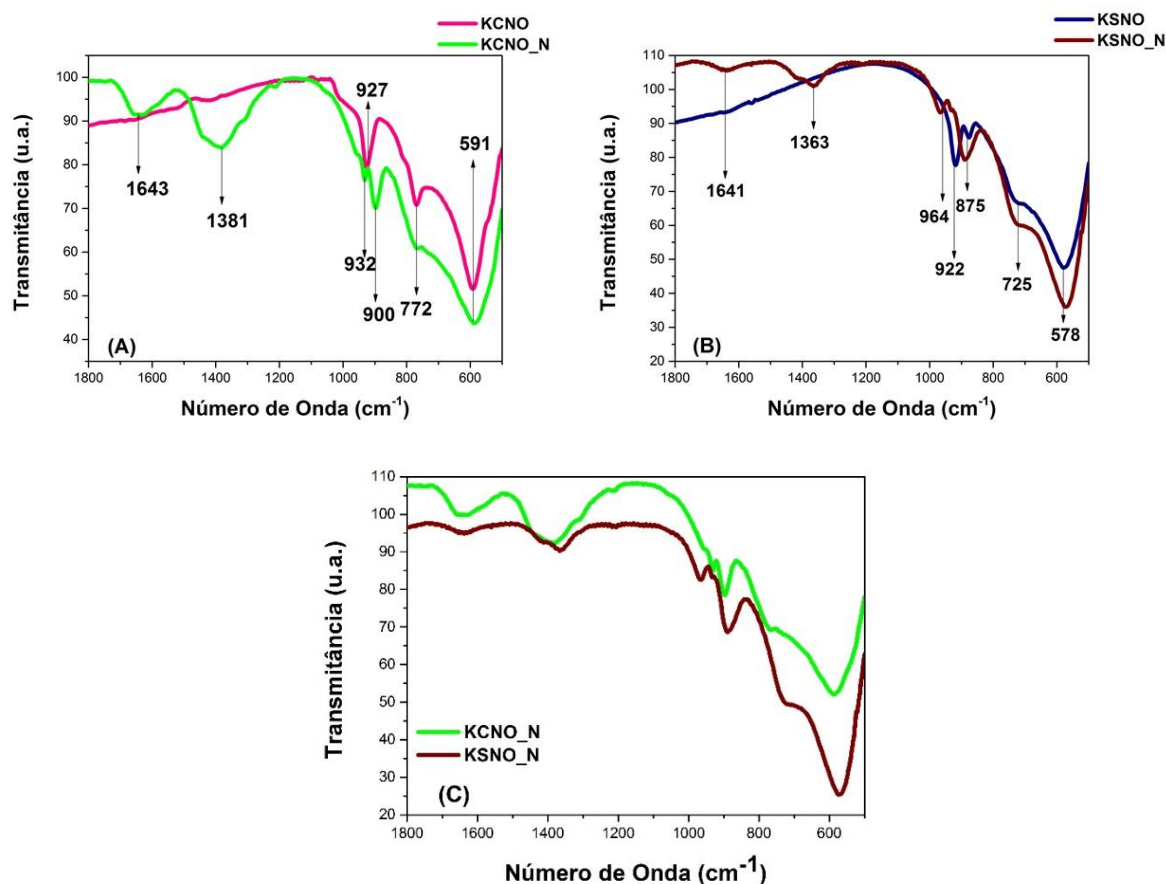


Figura 26 - Espectros do: (A) KCNO e KCNO_N; (B) KSNO e KSNO_N e (C) KCNO_N e KSNO_N

Esse fato não descarta a hipótese da substituição de oxigênio por nitrogênio, por isso, na Figura 27 fez-se uma ampliação da região de 1100 a 500 cm^{-1} para melhor avaliar essa possibilidade.

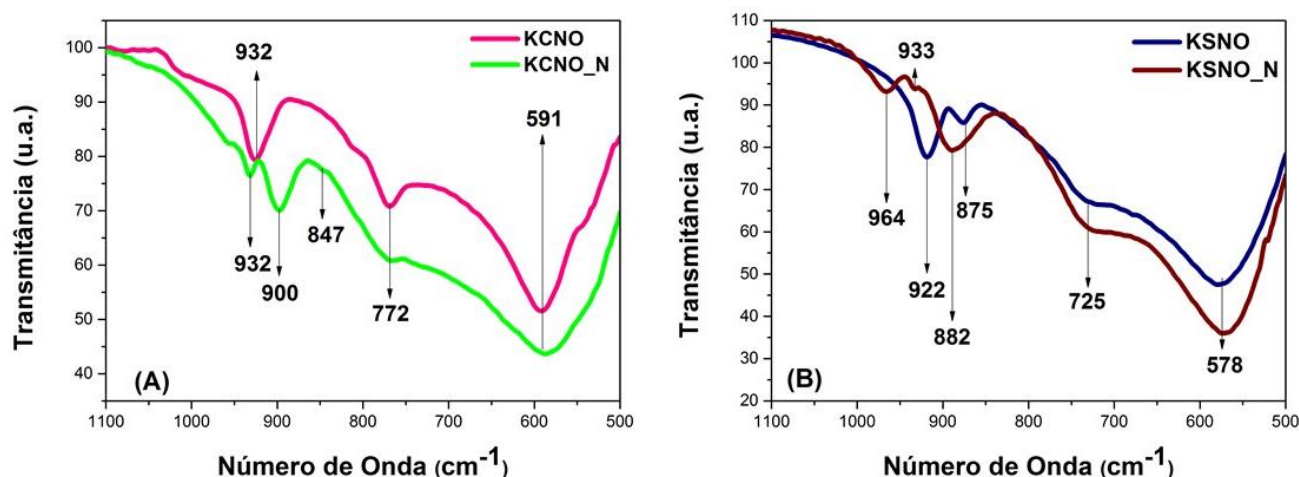


Figura 27 - Ampliação dos espectros do: (A) KCNO e KCNO_N; (B) KSNO e KSNO_N.

Percebe-se nos dois materiais nitretados (KCNO_N e KSNO_N) o aparecimento de duas novas bandas após o processo de nitretação, sendo elas na Figura 27 (A): 932 e 847 cm^{-1} e um deslocamento da banda de 932 cm^{-1} para 900 cm^{-1} . Já na Figura 27 (B) observa-se o aparecimento das bandas de 964 e 933 cm^{-1} , e o deslocamento da banda de 922 cm^{-1} para 882 cm^{-1} . Tendo ciência que essa região é característica das vibrações de alongamento Nb-O e vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de Nb-O-Nb, o aparecimento de novas bandas nesta faixa pode ser um indicativo da substituição do oxigênio pelo nitrogênio. Intui-se ainda que a entrada desse elemento ocorra em posições bem definidas do octaedro, caso contrário seria observado o aparecimento de grande quantidade de novas bandas, em virtude da quebra de simetria.

Em suma, observa-se que a técnica de espectroscopia de infravermelho pode nos dar indicativos de possíveis substituições, bem como da forma de nitretação, se intersticial ou substitucional. Para determinar que espécies estão de fato presentes e suas reais posições, torna-se necessário o uso de outras técnicas de caracterização, assim como de modelagens teóricas.

5.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman permite a análise a curto alcance dos materiais conforme as possíveis modificações na estrutura. A Figura 28 mostra os espectros Raman do KCNO e KSNO.

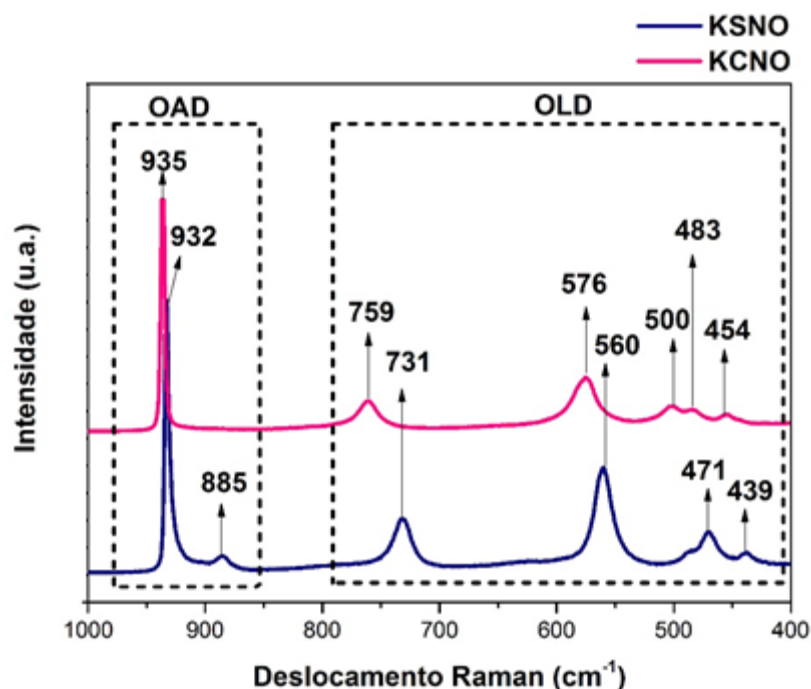


Figura 28 - Ampliação dos espectros do: (A) KCNO e KCNO_N; (B) KSNO e KSNO_N.

Observa-se a comparação dos óxidos mostrados na Figura 28, e percebe-se que os espectros Raman destes apresentam similaridade, porém, o KSNO apresenta uma banda em 885 cm^{-1} que não aparece no KCNO, que pode estar associada a ao estiramento ao Nb-O apical nos octaedros altamente distorcidos (OAD) (LANFREDI, NOBRE E LIMA 2010), além de um deslocamento para energias menores.

Shiguihara (2010) resume as atribuições a uma região em aproximadamente 400-800 cm^{-1} correspondentes as vibrações simétricas e antissimétricas das ligações Nb-O, que é atribuída aos octaedros levemente distorcidos (OLD), e a região correspondente à faixa de 850-1000 cm^{-1} , são característicos dos octaedros altamente distorcidos (OAD), que apresentam estiramento simétrico apresentado por ligações Nb-O mais curtas. (SHIGUIHARA, 2010).

De maneira detalhada, os espectros óxidos mistos KCNO e KSNO apresentam bandas em torno de 950-990 cm^{-1} atribuídas às vibrações de alongamento de ligações terminais Nb=O. Além disso, as bandas de 680-770 cm^{-1} e 530-570 cm^{-1} representam os modos de alongamento NbO₆ simétrico dos octaedros. As bandas de 430-500 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento

antissimétrico dos octaedros (KOITO, et al, 2017; KULISCHOW, LADASIU E MARSCHALL, 2016).

Em relação ao deslocamento observado principalmente na região dos OAD, verifica-se que a medida em que o Sr^{2+} se acomoda na estrutura da perovskita, as ligações sofrem um relaxamento, promovendo então, o deslocamento para energias menores (BYEON e NAM, 2000; MAEDA, EGUSHI E OSHIMA, 2014).

A Figura 29 apresenta os espectros Raman dos materiais em fase DJ em fase potássica e em suas fases ácidas.

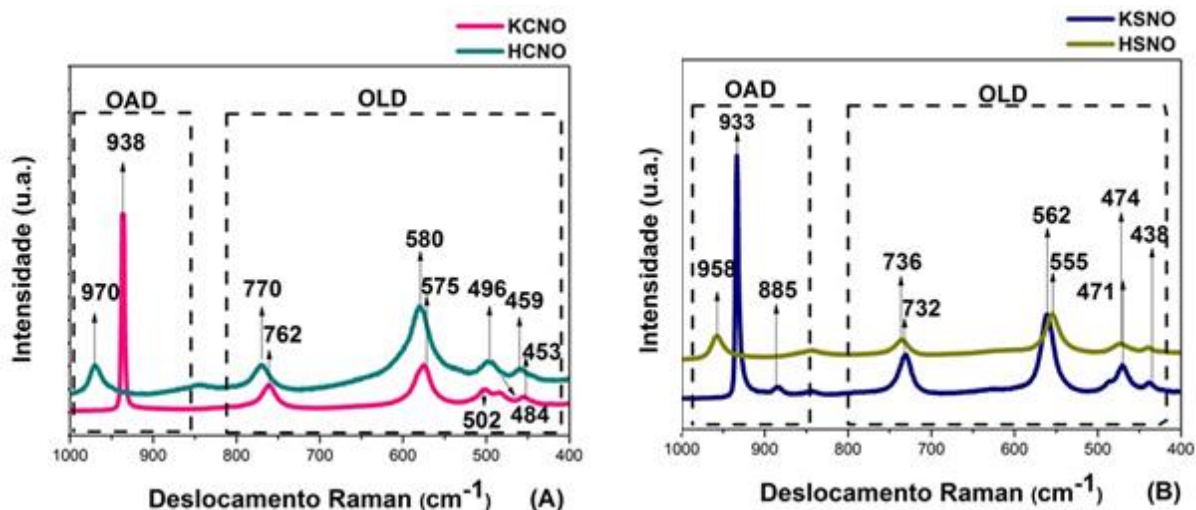


Figura 29 - Espectros Raman do (A) KCNO com sua forma protonada (HCNO); (B) KSNO com sua forma protonada (HSNO).

Observa-se que após a protonação há um deslocamento do pico de 938 cm^{-1} para 970 cm^{-1} do KCNO para o HCNO. Já para o HSNO ocorre um deslocamento de 933 cm^{-1} para 958 cm^{-1} . Além disto, a protonação faz com que haja a diminuição da intensidade dos picos de 970 cm^{-1} no HCNO e 958 cm^{-1} no HSNO, o que indica uma diminuição da ordem a curto alcance nas ligações terminais $\text{Nb}=\text{O}$ (KOITO, et al, 2017) que são correspondentes aos OAD.

O espectro apresentado na Figura 30 mostra as mudanças ocasionadas, a curto alcance, do KCNO nitretado.

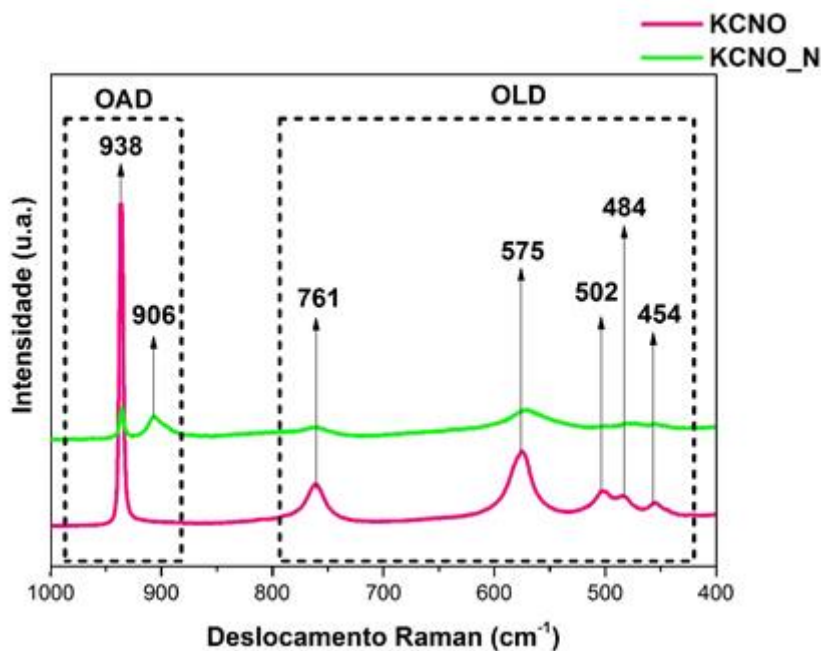


Figura 30 - Espectro Raman do KCNO e KCNO_N

Observa-se que a inserção do nitrogênio possivelmente faz alterar diretamente a região dos OAD, com isso, percebe-se a diminuição da intensidade do pico em 938 cm^{-1} que é referente as vibrações de alongamento atribuídas as ligações terminais $\text{Nb}=\text{O}$ (KOITO, et al, 2017; KULISCHOW, LADASIU E MARSCHALL, 2016). Contudo um novo pico em 906 cm^{-1} aparece. Acredita-se que seja uma banda associada à incorporação do nitrogênio na matriz cerâmica, como avaliado no FTIR.

5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de energia de *band gap* para os materiais sintetizados.

Tabela 10 - Energia de *band gap* dos materiais obtidos

Amostra	Energia de <i>band gap</i> (eV)
KCNO	3,6
HCNO	3,6
KSNO	3,3
HSNO	3,3
KCNO_N	2,8
HCNO_N	2,6
KSNO_N	2,1
HSNO_N	2,0

Como visto, a energia de *band gap* do KCNO é 3,6 eV, enquanto a do KSNO é 3,3 eV, seguindo a ordem $\text{Ca} > \text{Sr}$. Possivelmente, a diferença nos raios catiônicos no interior do *sítio A* da perovskita tem influência na pequena diminuição da energia do *gap*, conforme proposto na literatura (KULISCHOW, LADASIU E MARSCHALL, 2016; OSHIMA, EGUCHI E MAEDA, 2016). Para Kulischow, Ladasiu e Marschall (2016) o cátion no *sítio B* da perovskita não tem muita influência na energia de *band gap*.

Por outro lado, a nitretação em KCNO_N e KSNO_N leva a inserção de estados 2p(N) acima dos estados 2p(O) no topo da banda de valência. Como consequência, ocorre significativamente a diminuição do *band gap* (TESSIER, et al, 2009). Essa redução ocasiona a mudança de coloração nos pós obtidos, conforme é observado na Figura 31.

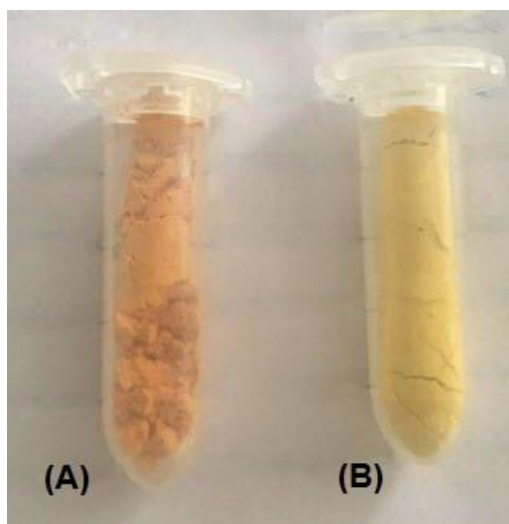


Figura 31 - Materiais após nitração (A) KSNO_N e (B) KCNO_N

5.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX) E ANÁLISE ELEMENTAR DE NITROGÊNIO

A análise de EDX permite quantificar os elementos presentes na composição dos materiais estudados. Por outro lado, a técnica é limitada quando aplicada a elementos leves, como nitrogênio, por isso, o nitrogênio das amostras de KCNO_N e KSNO_N foram quantificadas através da análise elementar de nitrogênio. A Tabela 11 apresenta os percentuais mássicos das amostras em fase potássica (KCNO e KSNO) e em suas formas ácidas (HCNO e HSNO).

Tabela 11 - Composição elementar do KCNO, HCNO, KSNO e HSNO por EDX

Amostra	Sítio A' (%) (*)	Sítio A (%) (**)	Sítio B (%) (***)
KCNO	6,5	14,5	78,9
HCNO	0,7	16,9	82,3
KSNO	5,3	35,7	59,0
HSNO	0,4	37,5	62,0

* Sítio A': K^+ **Sítio A: Ca^{2+} ou Sr^{2+} ***Sítio B: Nb^{5+}

A partir dos percentuais obtidos nas análises, calculou-se a fórmula mínima para os materiais, com isso, para o KCNO obteve-se $K_{0,9}Ca_{2,01}Nb_{4,7}O_{10}$,

para o HCNO, $K_{0,09}Ca_{2,2}Nb_{4,6}O_{10}$, para o KSNO $K_{0,8}Sr_{2,6}Nb_{2,5}O_{10}$ e para sua forma ácida (HSNO), $K_{0,07}Sr_{2,7}Nb_{4,3}O_{10}$. Tendo em vista os resultados apresentados, comprova-se que o material obtido em fase potássica (KCNO e KSNO) correspondem ao esperado no que diz respeito a fase DJ. Após a reação de protonação, verifica-se a quase total remoção do potássio da estrutura.

Na Tabela 12 consta os percentuais mássicos dos materiais nitretados (KCNO_N e KSNO_N).

Tabela 12 - Composição elementar do KCNO_N e KSNO_N

Amostra	Sítio A' (%) (*)	Sítio A (%) (**)	Sítio B (%) (***)	Nitrogênio (%)
KCNO_N	13,1	12,2	74,6	1,3
KSNO_N	12,6	28,4	52,5	0,9

* Sítio A': K^+ **Sítio A: Ca^{2+} ou Sr^{2+} ***Sítio B: Nb^{5+}

Supondo que a inserção de nitrogênio na estrutura seja dada de forma substitucional, o teor de oxigênio foi determinado por diferença entre o valor teórico e o calculado para o nitrogênio. Com os resultados obtidos verifica-se que a reação de nitretração converteu o KCNO e KSNO em suas respectivas fases RP (KCNO_N e KSNO_N), através da amonólise. Este fato pode ser comprovado pelo aumento da razão mássica de 1 para 2, entre o potássio da fase DJ ($K_{0,9}Ca_{2,01}Nb_{4,7}O_{10}$ e $K_{0,8}Sr_{2,6}Nb_{2,5}O_{10}$) e com o da RP ($K_{1,92}Ca_{1,75}Nb_{4,5}O_{9,1}N_{0,9}$ e $K_{2,1}Sr_{2,1}Nb_{4,5}O_{9,3}N_{0,7}$), bem como a presença de nitrogênio na composição.

5.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Os perfis das curvas termogravimétricas para a amostra esfoliadas do TBACNO (A), TBASNO (C) e TBACNO_N (E), bem como suas respectivas DTAs TBACNO(B), TBASNO (D) e TBACNO_N(F) estão apresentados na Figura 32.

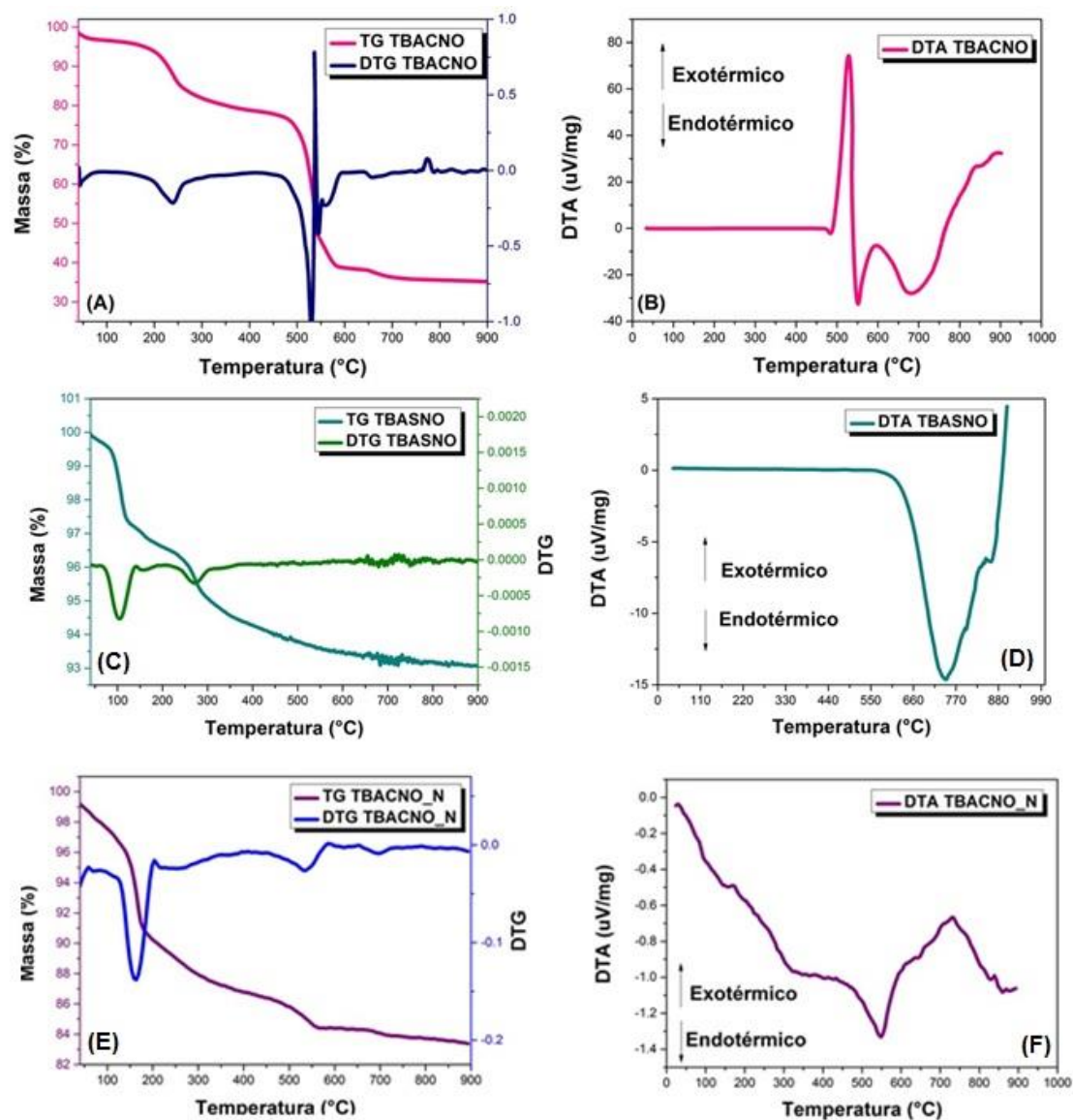


Figura 32 – TGs para as amostras: TBACNO (A), TBASNO (C) e TBACNO_N (E), bem como suas respectivas DTAs: TBACNO(B), TBASNO (D) e TBACNO_N(F)

Na Tabela 13, estão apresentados os eventos térmicos das amostras mostradas anteriormente, bem como suas respectivas perdas de massa e intervalo de temperatura a qual ocorrem os eventos.

Tabela 13 - Perdas de massa obtidas por termogravimetria das amostras TBACNO, TBASNO e TBACNO_N

Amostra	TBACNO		TBASNO		TBACNO_N	
	ΔT (°C)	Perda de Massa (%)	ΔT (°C)	Perda de Massa (%)	ΔT (°C)	Perda de Massa (%)
1° Evento	Tamb -130	3,4	Tamb -140	2,8	Tamb -100	2,5
2° Evento	130-410	18,2	140-470	3,3	100-450	11,1
3° Evento	410-900	43,3	470-900	7,0	450-900	3,0
Resíduo	35,1		86,9		83,4	

Com base nas TGs/DTgs (Figura 32) e nos dados apresentados na Tabela 13, observa-se que os três materiais apresentam três eventos térmicos em faixas de temperaturas similares. O primeiro evento é relacionado a desidratação e remoção de gases adsorvidos nos materiais, uma faixa da temperatura ambiente a aproximadamente 140 °C. O segundo evento térmico acontece na região de 100 °C a 470 °C esta faixa está relacionada a perda de prótons na região interlamelar, bem como, uma possível transição de fase (GUERTIN, et al, 2015).

O terceiro evento é uma região característico de múltiplas informações, como a decomposição oxidativa do TBA⁺ (MAIA, et al, 2015; SUN, et al, 2008; LEE e JUNG, 2012) e possíveis reações topoquímicas (GUERTIN, et al, 2015; SCHAACK E MALLOUK, 2000). No entanto, observa-se que no TBACNO essa perda de massa é bastante pronunciada, o que pode indicar que o TBA⁺ está presente na região interlamelar da perovskita. Para as amostras de TBASNO e TBACNO_N percebe-se uma sutil perda de massa, o que pode indicar que o TBA⁺ esteja solvatado na superfície do material, e não intercalado.

5.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Uma vez preparadas as suspensões de Ca₂Nb₃O₁₀⁻ (CNO⁻) e Sr₂Nb₃O₁₀⁻ (SNO⁻), compostas de nanofolhas, estas foram caracterizadas por microscopia

eletrônica de transmissão (MET), para confirmação da preservação da estrutura perovskita original e do grau de cristalinidade. A Figura 33 mostra as análises de MET para o CNO^- e SNO^- .

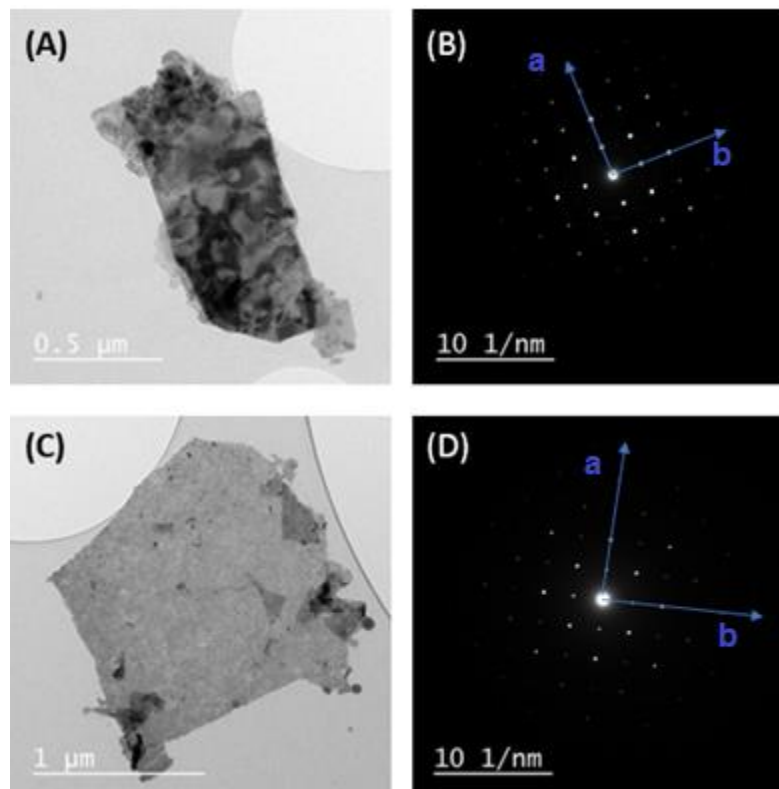


Figura 33 - (A) Imagem de MET para nanofolhas de CNO^- , (B) Difração de elétrons para nanofolha de CNO^- . (C) Imagem de MET para nanofolhas de SNO^- (D) Difração de elétrons para nanofolha de SNO^-

Como observado, existe a presença das nanofolhas tanto em CNO^- quanto em SNO^- após esfoliação. Ambos apresentam uma alta cristalinidade, este fato é observado pois verifica-se a periodicidade dos pontos de difração em distâncias semelhantes. Observa-se também que a estrutura perovskita é preservada, em função da ortogonalidade entre os eixos a e b , que é correspondente a um sistema ortorrômbico.

5.8. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (S_{BET})

Os resultados da área superficial específica e volume de poro das amostras de KCNO e KSNO sintetizadas pelo método do sal fundido e reação no estado sólido estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores de área superficial e volume de poro para KCNO_ES, KCNO_SF, KSNO_ES e KSNO_SF.

Amostra	Área Superficial (m².g⁻¹)	Volume de Poro (cm³.g⁻¹)
KCNO_ES	2,0	0,5
KCNO_SF	8,2	1,9
KSNO_ES	3,0	0,7
KSNO_SF	2,6	0,6

A área superficial do material depende muito do tipo de síntese, como ambos métodos realizados neste trabalho demandam temperaturas elevadas, normalmente, as áreas superficiais são baixas, na faixa de 2-3 m².g⁻¹. Observa-se uma discrepância nos valores relacionados ao KCNO_SF, atribui-se ao fato deste ter sido sintetizado a uma temperatura inferior às demais sínteses. Quanto aos resultados de volume de poro, não se esperaria que o material fosse poroso, o que confirma mais uma vez os dados obtidos.

Tendo em vista, o aumento da área superficial em KCNO_SF quando comparado aos outros sólidos, quando correlaciona-se com os resultados de tamanho de cristalito, vê-se que um tamanho de cristalito menor tende a ter uma área superficial maior.

5.9. FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A PL é uma ferramenta poderosa para investigar os níveis de energia dos materiais, é também uma das ferramentas mais eficazes para fornecer informações importantes sobre as propriedades físicas dos materiais a nível molecular, incluindo defeitos rasos e profundos (LONGO, et al, 2008).

A Figura 34 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) dos materiais KCNO, HCNO, KCNO_N, KSNO, HSNO e KSNO_N.

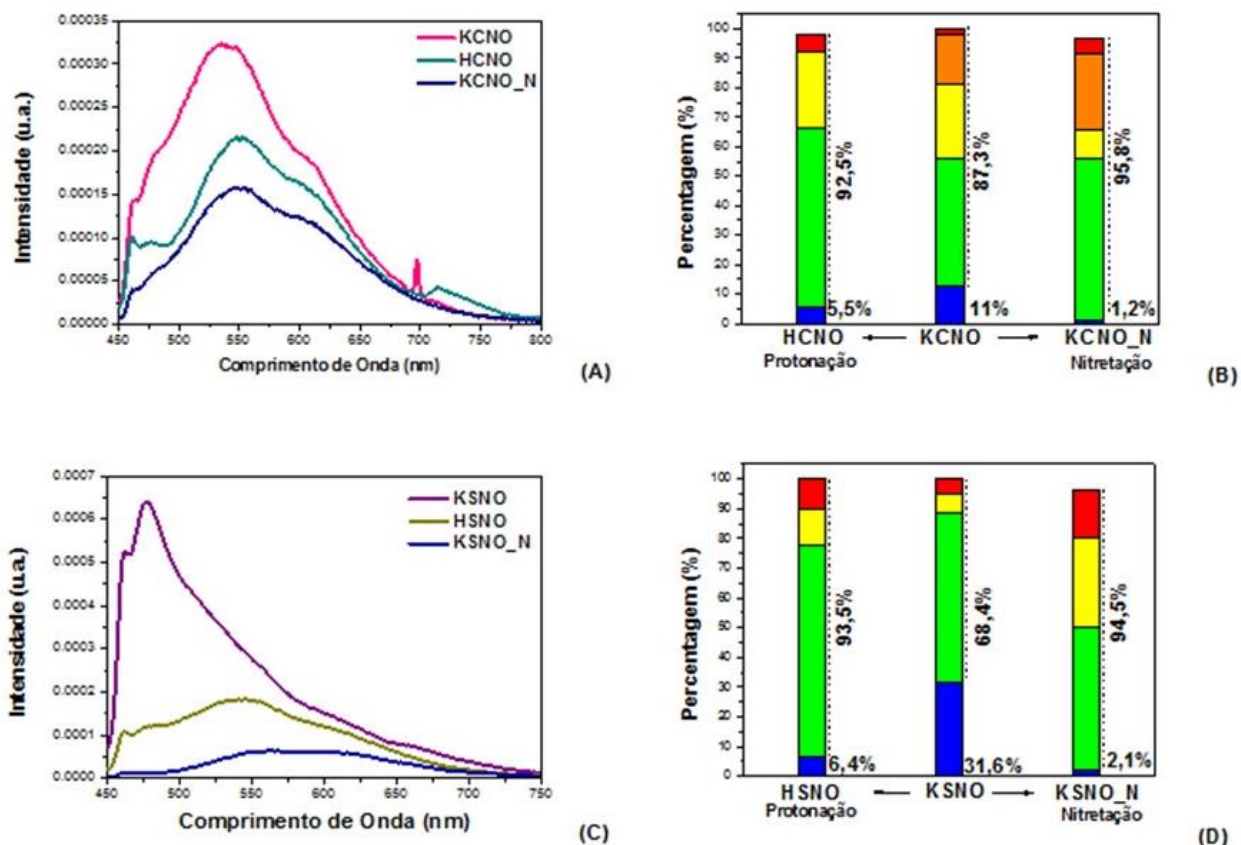


Figura 34 - (A) Curvas de PL para o KCNO, HCNO, KCNO_N; (B) Bandas deconvoluídas do espectro de emissão das amostras de KCNO, HCNO e KCNO_N; (C) Curvas de PL para o KSNO, HSNO, KSNO_N; (D) Bandas deconvoluídas do espectro de emissão das amostras para KSNO, HSNO e

Observa-se na Figura 34 (A) e (C) que as intensidades das curvas da PL reduzem a medida que o material é protonado ou nitretado, além de ter um *blue shift* no KSNO. Essas observações são compatíveis com o que propõe o trabalho de Kudo e Kaneko (1997).

As curvas de PL apresentadas na Figura 34 (A) e (C) foram deconvoluídas em seis regiões, correspondentes à profundidade de possíveis defeitos presentes na estrutura: a violeta (até 438 nm), a azul (438-488 nm), a verde (488-561 nm), a amarela (561-623 nm), laranja (623-625 nm) e a vermelha (625-740 nm) (LONGO, et al, 2008). Com isso na Figura 34 (B) e (C) são apresentadas as percentagens de emissões por cada região. As deconvoluções das curvas de PL estão presentes no Anexo II.

Com base no trabalho de Longo e colaboradores (2008) estes definem emissões na região do violeta e do azul como sendo atribuída a defeitos rasos

no *band gap*, enquanto a emissão verde, amarela, laranja e vermelha estão ligadas a defeitos profundos inseridos no *band gap* (LONGO, et al, 2008).

Partindo dos dados apresentados na Figura 34 (B) e (D), o KCNO e KSNO apresentam majoritariamente defeitos profundos inseridos no *band gap*, com a diminuição de emissões no azul, correspondente a defeitos rasos. É perceptível que, ao realizar a protonação tanto no KCNO quanto no KSNO ocorreu um aprofundamento dos defeitos.

Nas dopagens com nitrogênio (KCNO_N e KSNO_N) a partir do KCNO e KSNO, observa-se um comportamento semelhante, a diminuição ainda mais acentuada da componente azul, que estão relacionados a defeitos profundos na energia de *band gap*.

É possível correlacionar estes resultados com os dados obtidos na espectrofotometria de UV-Vis (Tópico 5.4.). Verifica-se que a protonação e a nitretação promovem um aprofundamento dos defeitos, consequente de uma diminuição dos defeitos rasos. Em outras palavras, há uma inserção de níveis intermediários de energia no *band gap* $> 0,05$ eV (Figura 35), característicos de defeitos profundos, com isso há uma diminuição do *gap* nos materiais protonados e nitretados.

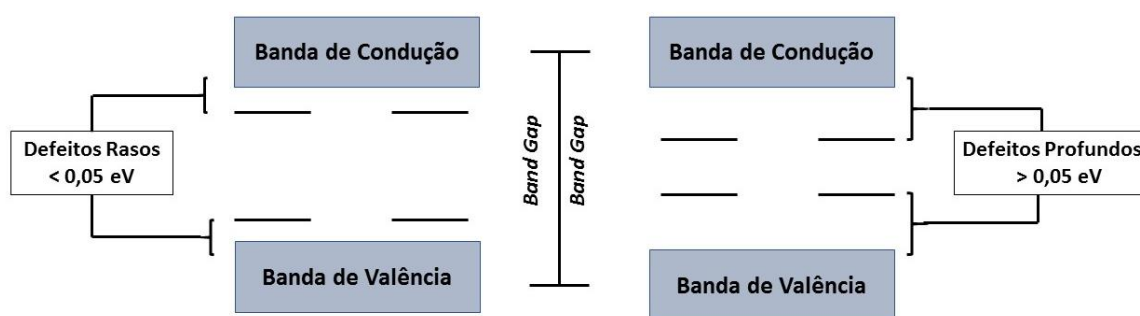


Figura 35 – Influência dos defeitos rasos e profundos no *band gap*.

5.10. REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS DOS ÓXIDOS MISTOS E OXINITRETOS

O processo de descoloração fotocatalítica do RNL foi monitorado através do UV-Vis pela banda de absorção em 411 nm, correspondente a ligação azo do RNL.

Os ensaios fotocatalíticos foram otimizados em função de massa de catalisador, tempo de reação e tipo de catalisador. As curvas referentes a otimização desses testes estão contidas no Anexo III, bem como as curvas dos testes de adsorção (Anexo IV). A fotólise foi quantificada e observou-se cerca de 9% de descoloração do corante, o que nos permite desconsiderá-la.

A fim de comprovar que a retirada de alíquotas não interfere na reação, no Anexo IV é apresentada a curva referente a realização de um procedimento fotocatalítico, com a retirada de apenas uma alíquota após 210 min de reação, no entanto, observou-se que não há mudanças significativas.

Como já discutido, o KCNO e KSNO foram obtidos por dois métodos de síntese, na Figura 36 estão dispostos os gráficos de C/C_0 referentes aos catalisadores obtidos por reação no estado sólido e pelo método do sal fundido, em diferentes valores de pH 6 e pH 3.

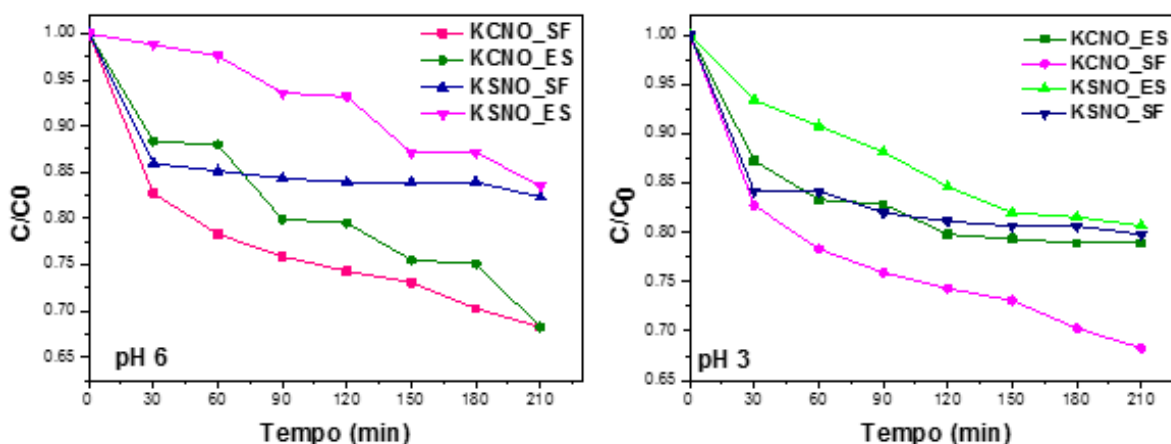


Figura 36 - C/C_0 dos materiais obtidos com métodos de síntese diferentes na descoloração fotocatalítica do RNL.

Observa-se que quando se compara a eficiência fotocatalítica em função da forma de obtenção dos materiais, embora o sal fundido apresente uma descoloração inicial mais acentuada, todos eles alcançam o mesmo grau de descoloração aos 210 min. Associando-se este resultado ao fato do método do sal fundido ser mais rápido e menos dispendioso, este foi o método escolhido para realizar os demais ensaios fotocatalíticos.

Os gráficos apresentados na Figura 37 (A) faz um comparativo do C/C_0 do KCNO e KSNO, bem como, seus respectivos testes de adsorção, em pH 6. A

Figura 37(B) retrata as percentagens de descoloração do RNL, bem como suas percentagens de adsorção do KCNO e KSNO.

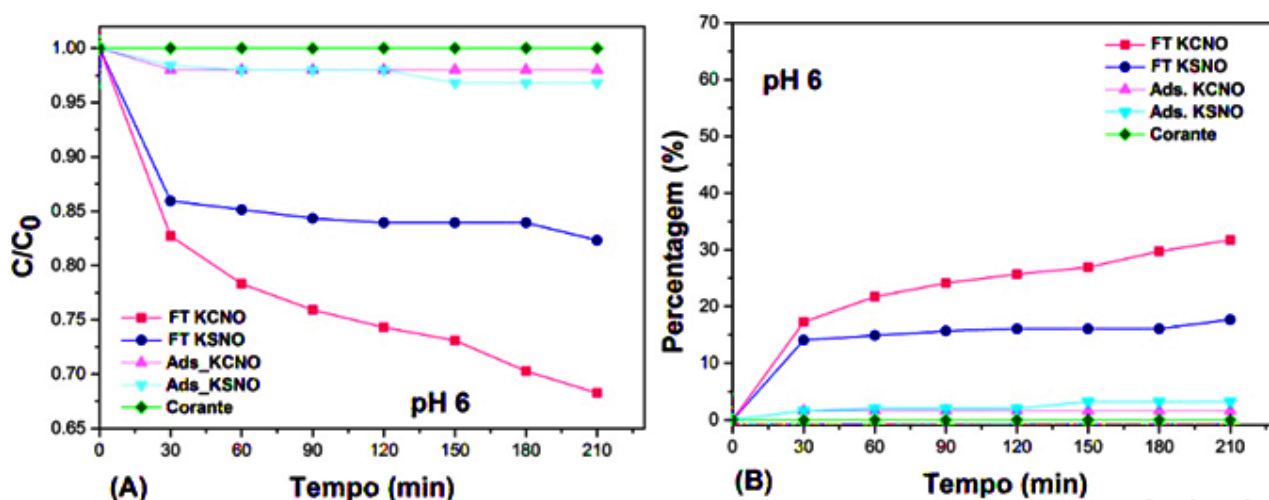


Figura 37 - (A) C/C_0 do KCNO e KSNO e de suas respectivas adsorções em pH 6; (B) Percentagem de descoloração e adsorção do KCNO e KSNO em pH 6. (Legenda: FT = Fotocatálise; Ads: Adsorção)

Verifica-se que a adsorção não influencia a reação fotocatalítica, sendo então, desprezível. Quanto o processo de descoloração do RNL em pH 6, observa-se de forma geral uma tendência de os materiais possuírem uma linearidade, o que pode ser um indicativo de reação de primeira ordem.

Ao se comparar as curvas de descoloração apresentadas na Figura 37 (B), observa-se que o KCNO sempre apresenta maior atividade fotocatalítica que o KSNO. Essa diferença pode estar associada aos valores do *band gap* calculados e às intensidades de emissão das curvas de PL.

Foi observado uma menor energia de *band gap* para o KCNO (3,3 eV) quando comparado ao KSNO (3,6 eV), determinadas através da espectrofotometria UV-Vis. Este resultado poderia justificar uma maior atividade para o KCNO.

Para Liqiang e colaboradores (2006) uma baixa intensidade na PL poderia indicar uma menor taxa de recombinação e consequentemente uma maior atividade fotocatalítica. Na Figura 39 pode-se observar que a intensidade da emissão de PL para o KCNO é inferior à do KSNO, o que também justificaria a maior atividade apresentada por este material.

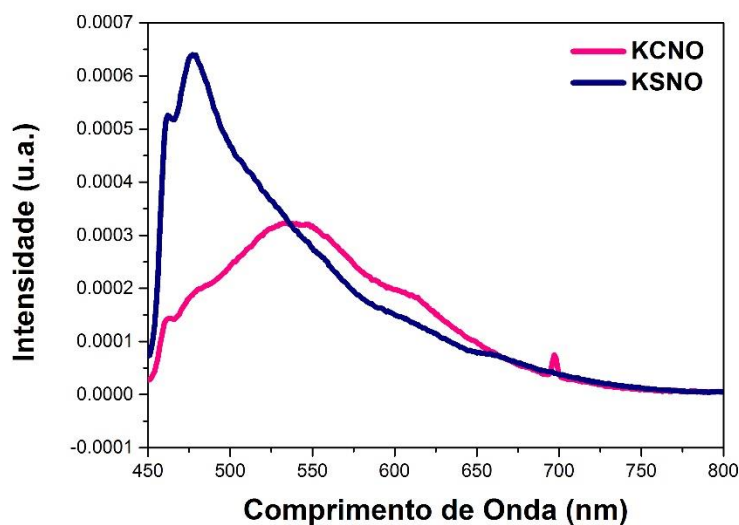


Figura 38 - Curvas de PL para o KCNO e KSNO

Na Figura 39 (A) estão dispostos os resultados de C/C_0 e de adsorção do KCNO e KSNO em pH 3, bem como, suas percentagens de descoloração fotocatalítica e adsorção do RNL (Figura 39 B).

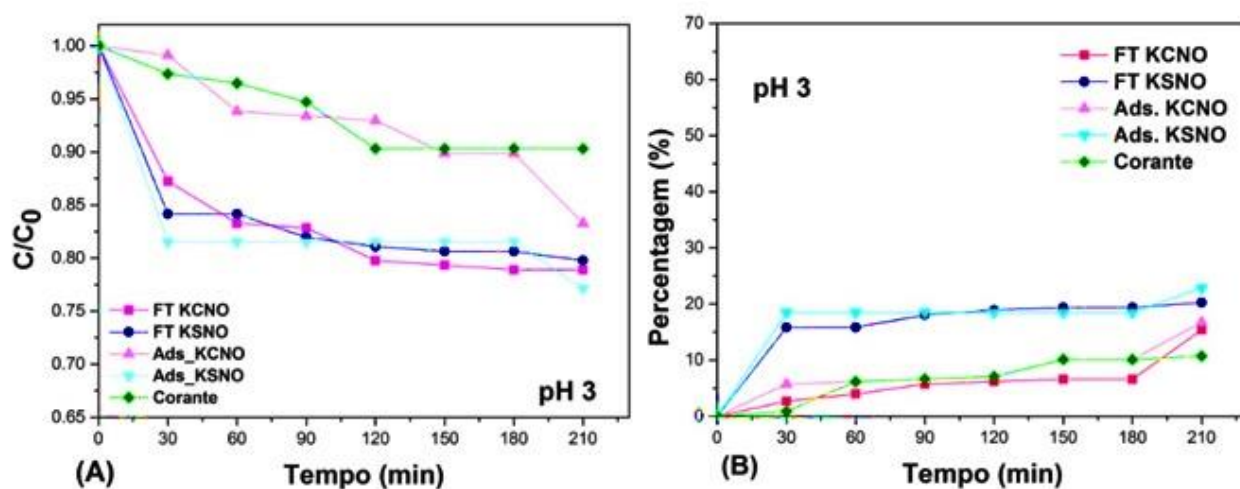


Figura 39 - (A) C/C_0 do KCNO e KSNO e de suas respectivas adsorções em pH 3; (B) Percentagem de descoloração e adsorção do KCNO e KSNO em pH 3. (Legenda: FT = Fotocatálise; Ads: Adsorção)

À primeira vista, vê-se que o KCNO e KSNO apresentam em pH 3 (Figura 39 A) uma maior atividade quando comparado com o pH 6. Contudo, quando se analisa as curvas de adsorção destes catalisadores, verifica-se que em pH 3 as

adsorções são significativas. Com essa hipótese, pode-se supor um processo adsorativo ou uma mudança de mecanismo de reação.

Com isso, foi realizado um ensaio de adsorção no escuro em pH 3 do KSNO, e, após 210 min, centrifugou-se o material resultante, e o sólido remanescente foi submetido a uma análise de FTIR. O infravermelho referente a reação acima está apresentado na Figura 40.

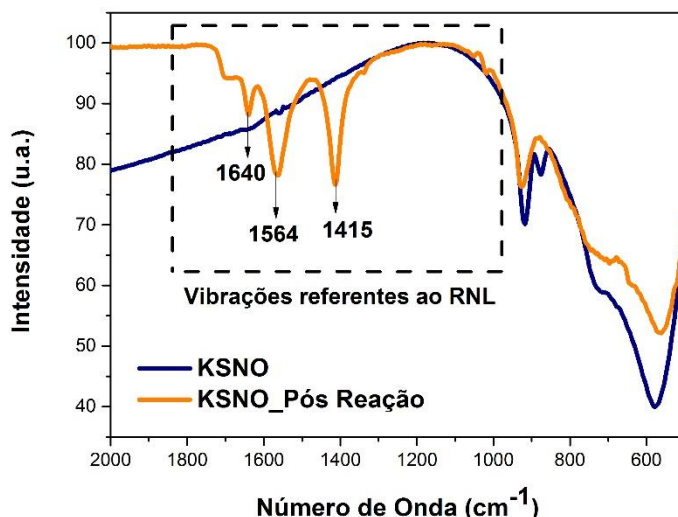


Figura 40 - FTIR do KSNO e do KSNO após reação de adsorção por 210 min.

Com base no espectro acima, verifica-se claramente bandas intensas relacionadas as vibrações do RNL na região de 1000-1800 cm^{-1} , onde de 1411-1415 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento da ligação azo ($\text{N}=\text{N}$) (CERVANTES, ZAIA E SANTANA, 2009). Com isso, percebe-se claramente um processo adsorativo.

Com isso, realizou-se a análise de Ponto de Carga Zero (PCZ) para verificar o comportamento dos materiais em função da variação de pH. Na Figura 41 está apresentada o PCZ para a amostra de KSNO.

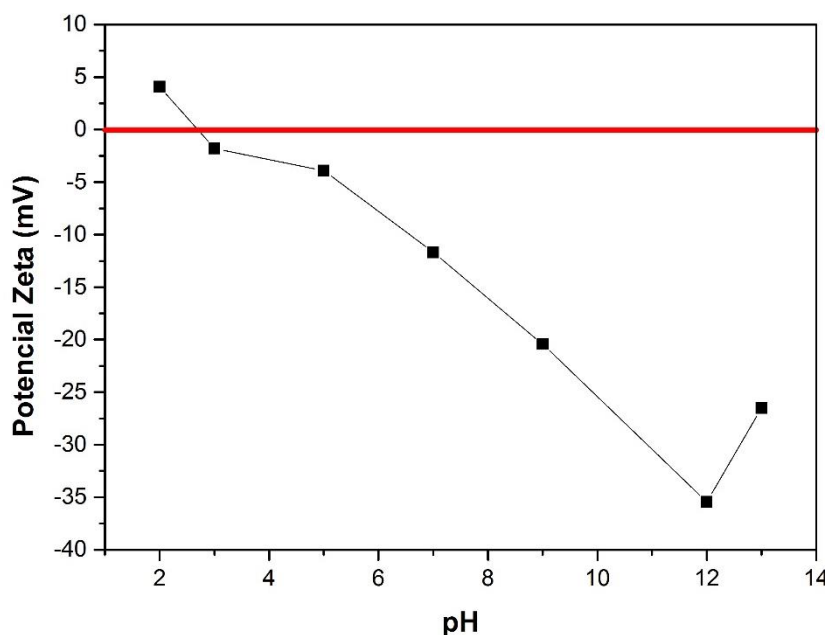


Figura 41 - PCZ do KSNO

Com base na Figura 41, tem-se por ponto de carga zero 2,7 mV, percebe-se também que o material tem comportamento negativo a partir do pH 3 até o pH 13. No entanto, em pH 3 ele está bem próximo ao ponto de carga zero, possivelmente dentro do erro experimental, com isso, justificaria as adsorções presentes neste material em pH 3.

As reações fotocatalíticas assim como os testes de adsorção dos materiais nitretados (KCNO_N e KSNO_N) são apresentados na Figura 42 (A) e (C), na Figura 42 (B) e (D) estão os percentuais de descoloração e de adsorção das espécies nitretadas, em pH 3 e pH 6.

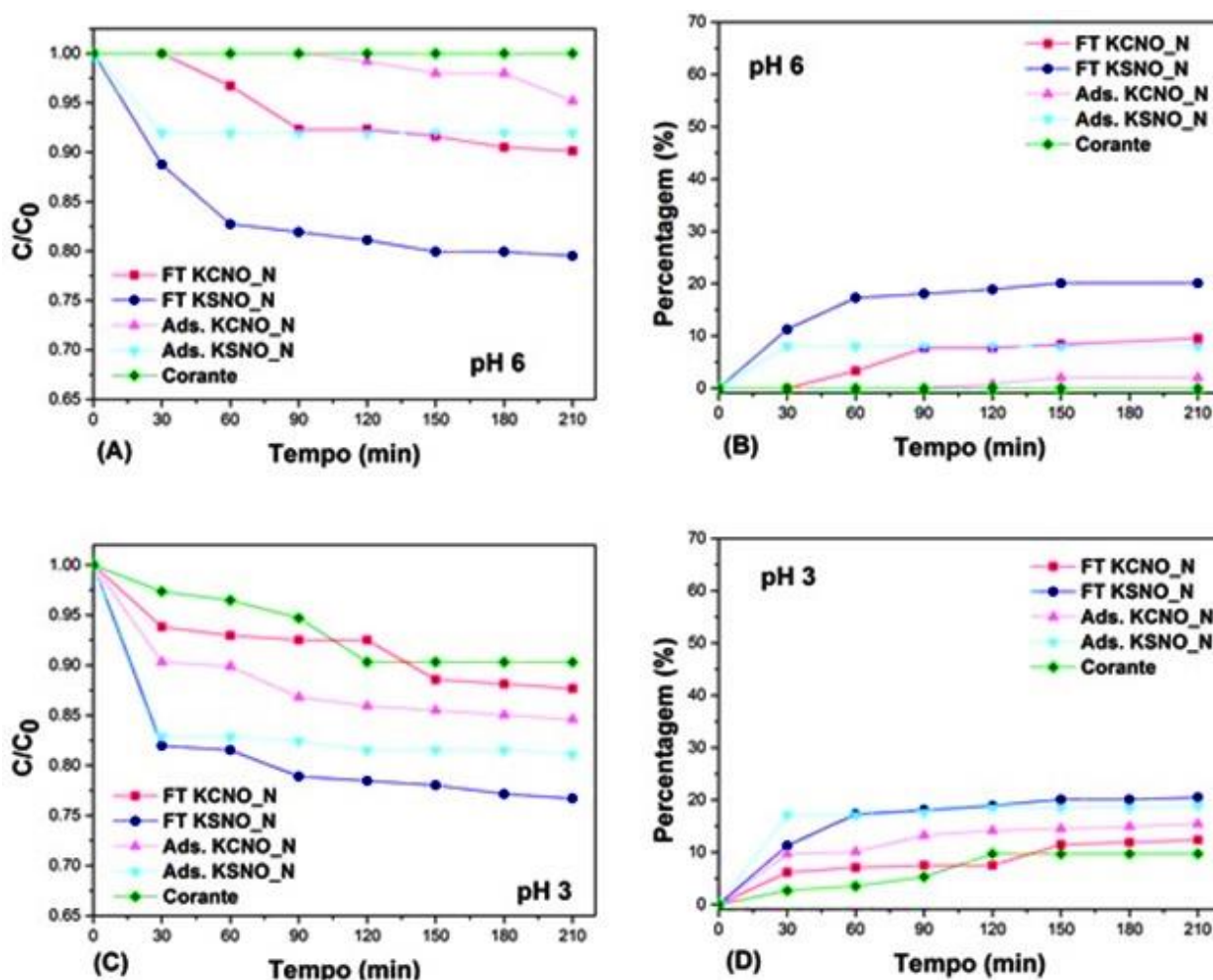


Figura 42 - (A) C/C0 do KCNO_N e KSNO_N e de suas respectivas adsorções em pH 6; (B) Percentagem de descoloração e adsorção do KCNO_N e KSNO_N em pH 6. (C) C/C0 do KCNO_N e KSNO_N e de suas respectivas adsorções em pH 3; (D) Percentagem de descoloração e adsorção. (Legenda: FT = Fotocatálise; Ads: Adsorção)

Percebe-se que mais uma vez o processo de adsorção se faz presente em pH 3. Um outro fator observado é a tendência contrária de atividade quando comparado às fases DJ, o KSNO_N mostra uma maior degradação do RNL durante todo processo reacional.

O resultado de determinação da energia de *band gap* para o KSNO_N (2,0 eV) associado a menor intensidade de PL (LIQIANG, et al, 2006), quando comparado ao KCNO_N (Figura 43) justificariam a maior atividade fotocatalítica do KSNO_N, de forma semelhante à discussão feita para a fase DJ.

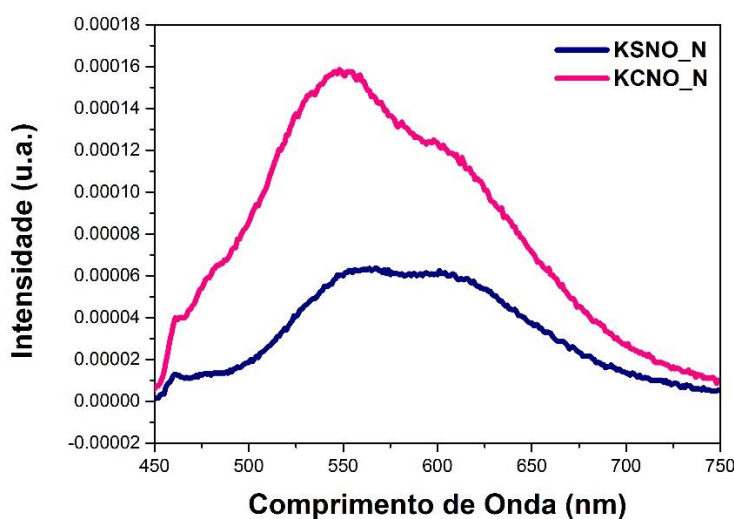


Figura 43 - Curvas de PL para o KCNO_N e KSNO_N

Os valores de percentagem de descoloração de todos os materiais, tanto em pH 6 quanto em pH 3 estão contidos em tabelas no Anexo VI.

Como observado nos resultados fotocatalíticos, percebe-se que os materiais nitretados (KCNO_N e KSNO_N) apresentaram menor desempenho fotocatalítico quando comparado com os materiais em fase DJ (KCNO e KSNO). Segundo trabalho desenvolvido por Scaife (1980) existe um valor que representa a energia da banda de valência para óxidos semicondutores de configuração d^0 e d^{10} , este valor é representado por 2,94 eV. Com isso, a Figura 44 esquematiza hipoteticamente as posições das bandas do KCNO e KCNO_N.

A partir do valor da BV de óxidos d^0 e d^{10} , torna-se possível determinar a energia da BC a partir da diferença entre o valor da BV e o valor da energia de *band gap* do KCNO. No entanto, após o processo de nitretação, espera-se que os orbitais 2p (N) se posicionem acima dos orbitais 2p (O) no topo da BV (SHAHEEN, et al, 2016). Partindo desse pressuposto, ao subtrair o valor encontrado para a BC (-0,66 eV) com a energia de *band gap* do KCNO_N (2,8 eV) estima-se que a BV do KCNO_N esteja em aproximadamente 2,14 eV.

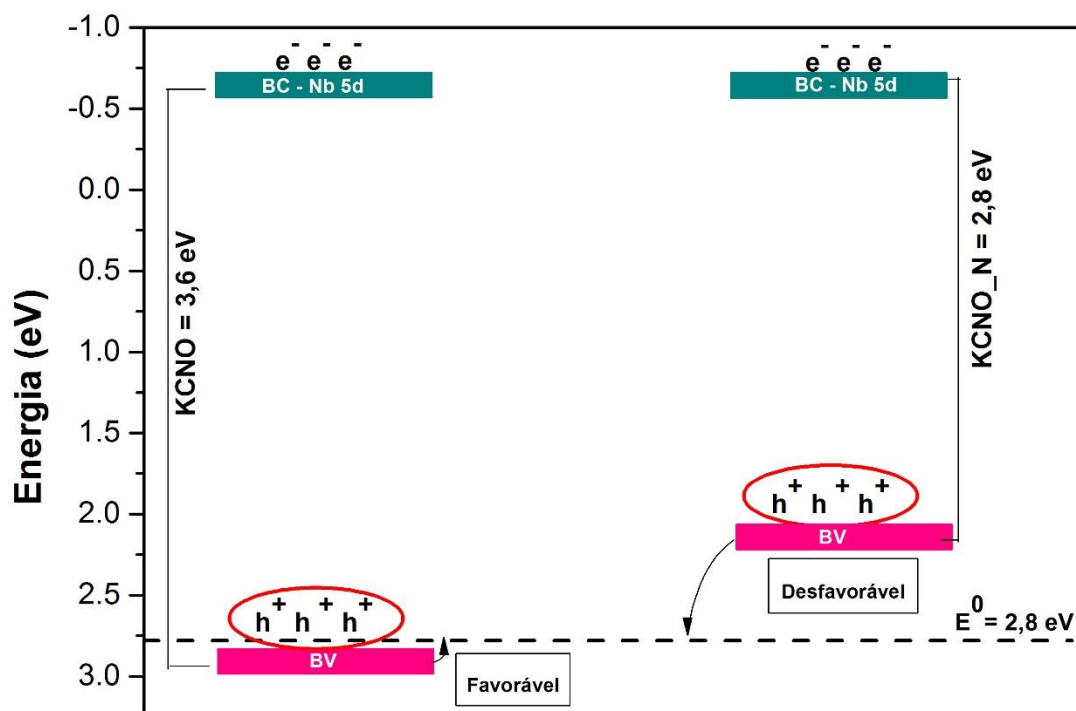


Figura 44 - Esquema de diagrama de bandas para KCNO e KCNO_N

Com isso, observa-se que ao comparar os valores da BV do KCNO_N com o potencial de redução da formação dos radicais hidroxilas (2,8 eV), percebe-se que a BV do KCNO_N se encontra acima deste. Como tendência natural, após a formação do par elétron/buraco os elétrons excitados tendem a voltar para o nível energético mais baixo, qual seja, a BV. Em consequência o processo de descida do buraco é desfavorável, com isso, a reação entre o buraco e a água adsorvida para formação dos radicais hidroxila (Eq. 2) teria menor tendência a ocorrer.

Capítulo VI

6. CONCLUSÃO

Em relação a obtenção dos materiais no desenvolvimento deste trabalho, as sínteses para obtenção do KCNO e KSNO mostraram-se eficientes tanto pela reação no estado sólido quanto no método do sal fundido. As formas ácidas, HCNO e HSNO, foram obtidas majoritariamente. As fases esfoliadas, TBACNO, TBASNO e TBACNO_N não mostraram comportamentos diferentes nos difratogramas. Todavia, percebe-se através das curvas termogravimétricas que no TBACNO há uma possível intercalação de TBA^+ na estrutura da perovskita.

Com o MET foi possível observar as nanofolhas na estrutura do CNO^- e SNO^- , bem como, a preservação da estrutura da perovskita em relação aos eixos *a* e *b*.

Com materiais nitretados, KCNO_N e KSNO_N, através de técnicas de caracterização, como o FTIR, foi possível ter indicativos de onde o nitrogênio possa estar presente. Os materiais em fase protonadas, HCNO_N e HSNO_N, mostraram comportamento diferenciando quando comparado aos da fase DJ, que está atrelado a forma em que as lamelas são posicionadas após a reação de protonação.

Verifica-se que as reações de protonação, bem como, a nitretação promove nos materiais a diminuição de defeitos rasos, aumentando, no entanto, os defeitos profundos, criando níveis intermediários na energia de *band gap*.

Quanto a percentagem de descoloração do RNL, foi observado que em pH 3 o processo adsorptivo se faz presente. Em pH 6, a adsorção não influencia o processo fotocatalítico, no entanto, para os materiais em fase DJ, o KCNO apresenta maior atividade, obtendo cerca de 32% de descoloração, já em fase RP, o KSNO_N apresenta maior atividade, tendo por 20%, as atividades estão diretamente influenciadas pela energia de *band gap*, bem como as intensidades de emissão das PLs.

Observa-se que quando se compara o desempenho fotocatalítico dos materiais em fase DJ e em fase RP, a fase RP apresenta uma menor atividade, atribui-se esse fato ao aumento da banda de valência que agora se posiciona acima do valor do potencial de redução dos radicais hidroxilas.

Capítulo VII

7. PROPOSTAS FUTURAS

Com base nos resultados alcançados, almeja-se para continuidade deste trabalho:

- Realizar espectros de RAMAN para o KSNO_N;
- Realizar TG do TBASNO_N;
- Caracterizar o HCNO_N e HSNO_N por EDX;
- Fazer as medidas de PCZ para os demais materiais obtidos;
- Fazer os ensaios fotocatalíticos dos óxidos mistos com maior potência da lâmpada UVC;
- Avaliar a degradação do RNL com os oxinitretos sob radiação na região do visível.
- Sintetizar o KBa₂Nb₃O₁₀ e seu respectivo oxinitreto.

Capítulo VIII

8. REFERÊNCIAS

ABIQUIM. Portal disponível em: http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp Data de acesso: 19 de nov. de 2017.

AHMAD. S.; KANAUIA, P. K.; NIU, W.; BAUMBERG J. J.; PRAKASH, G. V. *In-situ intercalation dynamics in inorganic organic layered perovskite thin films*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014.

AL-EKABI, H.; SERPONE, N.; *Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix*. The Journal of Physical Chemistry, 92(20), p.5726-5731, 1988.

BHUVANESH, N.; GOPALAKRISHNAN, J.; *Synthesis of Rutile-Related Oxides, LiMMoO₆ (M = Nb, Ta), and Their Proton Derivatives. Intercalation Chemistry of Novel Bronsted Acids, HMMoO₆.H₂O*. Inorganic Chemistry, 34(14), p. 3760-3764, 1995.

BIZETO, M. A.; CHRISTINO, F. P.; TAVARES, M. F. M.; CONSTANTINO, V. R. L.; *Aspectos estruturais relacionados ao processo de troca iônica no niobato lamelar K₄Nb₆O₁₇*. Quim. Nova, Vol. 29, N. 6, p. 1215-1220, 2004.

BIZETO, M. A.; SHIGUIHARA, A. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; *Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly*. J. Mater. Chem., v. 19, p. 2512–2525, 2009.

BOLTERSDORF, J.; KING, N.; MAGGARD, P. *Flux-mediated crystal growth of metal oxides: synthetic tunability of particle morphologies, sizes, and surface features for photocatalysis research*. CrystEngComm, 17(11), p. 2225-2241, 2015.

BORTOLLI, J. R.; PEROTTI, G. F.; CONSTANTINO, V. R. L.; *Modificação de hidróxido duplo lamelar com carboximetilcelulose*, 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309-319, 1938.

BYEON, S.; NAM, H.; *Neutron Diffraction and FT-Raman Study of Ion-Exchangeable Layered Titanates and Niobates*. Chemistry of Materials, 12(6), p.1771-1778, 2000.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. D. J.; *Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes*. Química Nova, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CAVA, R. J.; *Oxide Superconductors*. J. Am. Ceram. Soc., v. 83, p. 5–28, 2000.

CERVANTES, N. M. T.; ZAIA, A. M. D.; SANTANA, H.; *Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos*. Química Nova, 32(9), p. 2423-2428, 2000.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M.; *Photodegradation of an azo dye of the textile industry*. Chemosphere, 48(4), p. 393-399, 2002.

DIRTU, D.; ODOCHIAN, L.; PUI, A.; HUMELNICU, I.; *Thermal decomposition of ammonia. N₂H₄ - an intermediate reaction product*. Open Chemistry, 4(4), 2006.

DUARTE, T. M.; *Niobatos de Potássio a partir de precursores sintetizados pelo Método Solvothermal Assistido por Micro-ondas*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2014.

EBINA, Y.; SASAKI, T.; WATANABE, M.; *Study on exfoliation of layered perovskite-type niobates*. *Solid State Ionics*. v. 151, p. 177– 182, 2002.

FUKOKA, H.; ISAMI, T.; YAMANAKA, S.; *Crystal Structure of a Layered Perovskite Niobate $KCa_2Nb_3O_{10}$* . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 151, p. 40-45, 2000.

GALASSO, F. S.; *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*; Pergamon Press: Oxford, 1969.

GAO, H.; SHORI, S.; CHEN, X.; ZUR LOYE, H.; PLOEHN, H.; *Quantitative analysis of exfoliation and aspect ratio of calcium niobate platelets*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, p.226-236, 2013.

GENG, F.; MA, R.; EBINA, Y.; YAMAUCHI, Y.; MIYAMOTO, N.; SASAKI, T.; *Gigantic Swelling of Inorganic Layered Materials: A Bridge to Molecularly Thin Two-Dimensional Nanosheets*. *Journal of the American Chemical Society*, 136(14), p.5491-5500, 2014.

GOPALAKRISHNAN, J.; UMA, S.; BHAT, V.; *Synthesis of Layered Perovskite Oxides, $ACa_{2-x}La_xNb_{3-x}Ti_xO_{10}$ ($A = K, Rb, Cs$), and Characterization of New Solid Acids, $HCa_{2-x}La_xNb_{3-x}Ti_xO_{10}$ ($0 < x \leq 2$), Exhibiting Variable Bronsted Acidity*. *Chem. Mater*, v. 5, p. 132-136, 1993.

GOPALAKRISHNAN, J.; BHAT, V.; *$A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = \text{potassium or rubidium}$; $Ln = \text{lanthanum or rare earth}$): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange*. *Inorganic Chemistry*, 26(26), p.4299-4301, 1987.

GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. *Corantes têxteis*. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUERTIN, S.; JOSEPHA, E.; MONTASSERASADI, D.; WILEY, J.; *ChemInform Abstract: Thermal Stability and High Temperature Polymorphism of Topochemically-Prepared Dion-Jacobson Triple-Layered Perovskites*. ChemInform, 46(44), p.no-no, 2015.

HAN, Y.; PARK, I.; CHOY, J.; *Exfoliation of layered perovskite, $KCa_2Nb_3O_{10}$, into colloidal nanosheets by a novel chemical process*. Journal of Materials Chemistry, 11(4), p.1277-1282, 2001.

HONORIO, L. M. C.; *$K_4Nb_6O_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2014.

HU, Y.; GUO, P.; GUO, L.; *Synthesis and photocatalytic properties of Cr-doped $KSr_2Nb_3O_{10}$ for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy. v. 37, p. 1007 - 1013, 2011.

HUANG, C.; DONG, C.; TANG, Z.; *Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment*. Waste Management, 13(5-7), p.361-377, 1993.

HUANG, Y.; LI, Y.; WEI, Y.; HUANG, M. L.; WU, J.; *Photocatalytic property of partially substituted Pt-intercalated layered perovskite, $ASr_2Ta_xNb_{3-x}O_{10}$ ($A=K, H$; $x=0, 1, 1.5, 2$ and 3)*. Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 95, p. 1019–1027, 2011.

IDA, S.; OGATA, C.; EGUCHI, M.; YOUNGBLOOD, J.; MALLOUK, T. E.; MATSUMOTO, Y.; *Photoluminescence of Perovskite Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Oxides, $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$, $KLnNb_2O_7$, and $RbLnTa_2O_7$ (Ln : Lanthanide Ion)*. J. AM. CHEM. SOC. v. 130, p. 7052–7059, 2007.

IDA, S.; OKAMOTO, Y.; KOGA, S.; HAGIWARA, H.; ISHIHARA, T. Black-colored nitrogen doped calcium niobium oxide nanosheets and their photocatalytic properties under visible light irradiation. *RSC Adv.*, v. 3, p. 11521-11524, 2013.

IGARASHI, S.; SATO, S.; TAKASHIMA, T.; OGAWA, M.; *Preparation of Finite Particles of Layered Niobate ($KCa_2Nb_3O_{10}$) for improved Materials Performance*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p. 3329–3333, 2013.

JACOBSON, A. J.; JOHNSON, J. W.; LEWANDOWSKI, J. T.; *Interlayer Chemistry between Thick Transition-Metal Oxide Layers: Synthesis and Intercalation Reactions of $K[Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}]$ ($3 < n < 7$)*. *Inorg. Chem.*, v. 24, p. 3727-3729, 1985.

KAWAGUCHI, T.; HORIGANE, K.; ITOH, Y.; KOBAYASHI, K.; HORIE, R.; KAMBE, T.; AKIMITSU, J. *Crystal structure and superconducting properties of $KSr_2Nb_3O_{10}$* . *Journal Physica B: Condensed Matter*, 2017.

KAWASHIMA, K.; HOJAMBERDIEV, M.; CHEN, S.; YUBUTA, K.; WAGATA, H.; DORMEN, K.; TESHIMA, K. *Understanding the effect of partial N^{3-} -to- O^{2-} substitution and H^+ -to- K^+ exchange on photocatalytic water reduction activity of Ruddlesden–Popper layered perovskite $KLaTiO_4$* . *Molecular Catalysis*. V. 432, p. 250–258, 2017.

KIMURA, T.; *Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders*. *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, 2001.

KOITO, Y.; REES, G.; HANNA, J.; LI, M.; PENG, Y.; PUCHTLER, T.; TAYLOR, R.; WANG, T.; KOBAYASHI, H.; TEIXEIRA, I.; KHAN, M.; KREISSL, H.; TSANG, S.; *Structure-Activity Correlations for Brønsted Acid, Lewis Acid, and Photocatalyzed Reactions of Exfoliated Crystalline Niobium Oxides*. *ChemCatChem*, 9(1), p.144-154, 2017.

KUDO, A.; KANEKO, E.; *Photoluminescence of layered perovskite oxides with triple-octahedra slabs containing titanium and niobium*. Journal Of Materials Science Letters, 16, p. 224-226, 1997.

KULISCHOW, N.; LADASIU, C.; MARSCHALL, R. *Layered Dion-Jacobson type niobium oxides for photocatalytic hydrogen production prepared via molten salt synthesis*. Catalysis Today, 2016.

KUNZ, A. P.; ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURAN, N; *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Quím. Nova, v. 25, p. 78 – 82, 2002.

LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L.; LIMA, A. R. F.; *Análise cristalográfica da solução sólida com estrutura tipo tungstênio bronze de niobato de potássio e estrôncio dopado com ferro*. Quim. Nova, Vol. 33, No. 5, p. 1071-1076, 2010.

LEE, N.; JUNG, H.; *Low-temperature fabrication of Mn_3O_4 nanorods by solid-state decomposition of exfoliated MnO_2 nanosheets*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73(12), p.1473-1477, 2012.

LEE, W.; YEO, H.; KIM, D.; PAEK, S.; KIM, Y.; *Exfoliation of Dion-Jacobson Layered Perovskite into Macromolecular Nanoplatelet*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 34(7), p.2041-2043, 2013.

LIANG, F.; HUI, Z.; RUN-ZHANG, Y.; *Synthesis and characterization of a new triple-layered perovskite $KSr_2Nb_3O_{10}$ and its protonated compounds*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 17(2), p. 22-25, 2002.

LI, X.; KIKUGAWA, N.; YE, J.; *Nitrogen-doped Lamellar Niobic Acid with Visible Light-responsive Photocatalytic Activity*. Advanced Materials, 20(20), p. 3816-3819, 2008.

LI, Y., XIONG, F.; OU, R.; WAN, L.; YIN, C.; CHE, R.; YANG, M.; *Chloride flux growth of crystalline strontium niobates and nitridation to perovskite $SrNbO_2N$* . Ceramics International, 43(10), p.7695-7700, 2017.

LIMA, L. C.; *Espinélios do sistema Mg_2TiO_4 - Mg_2SnO_4 obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2016.

LIQIANG, J.; YICHUN, Q.; BAIQI, W.; SHUDAN, L.; BAOJIANG, J.; LIBIN, Y.; WEI, F.; HONGGANG, F.; JIAZHONG, S.; *Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(12), pp.1773-1787, 2006.

LIU, H.; WANG, H.; LI, S.; *The role of annealing temperature in enhancing the photocatalytic activity of nitrogen-doped hexaniobate*, 2014.

LONGO, V.; CAVALCANTE, L.; ERLO, R.; MASTELARO, V.; DE FIGUEIREDO, A.; SAMBRANO, J.; DE LÁZARO, S.; FREITAS, A.; GOMES, L.; VIEIRA, N.; VARELA, J.; LONGO, E. *Strong violet–blue light photoluminescence emission at room temperature in $SrZrO_3$: Joint experimental and theoretical study*. Acta Materialia, 56(10), p. 2191-2202, 2008.

MA, J.; ZHANG, Z.; YANG, M.; WU, Y.; FENG, X.; LIU, L.; ZHANG X.; TONG, Z. *Intercalated methylene blue between calcium niobate nanosheets by ESD technique for electrocatalytic oxidation of ascorbic acid*. Microporous and Mesoporous Materials v. 221 p.123-127, 2016.

MA, R.; KOBAYASHI, Y.; YOUNGBLOOD W. J.; MALLOUK, T. E. *Potassium niobate nanoscrolls incorporating rhodium hydroxide nanoparticles for photocatalytic hydrogen evolution*. J. Mater. Chem., v. 18, p. 5982–5985, 2008.

MAEDA, K.; EGUCHI, M.; OSHIMA, T.; *Perovskite Oxide Nanosheets with Tunable Band-Edge Potentials and High Photocatalytic Hydrogen-Evolution Activity*. Angewandte Chemie, 126(48), p.13380-13384, 2014.

MAEDA, K.; EGUCHI, M.; YOUNGBLOOD, W. J.; MALLOUK, T. E.; *Calcium Niobate Nanosheets Prepared by the Polymerized Complex Method as Catalytic Materials for Photochemical Hydrogen Evolution*. Chem. Mater, v. 21, p. 3611–3617, 2009.

MAEDA, K.; HIGASHI, M.; LU, D.; ABE, T.; DOMEN, K.; *Efficient Non sacrificial Water Splitting through Two-Step Photoexcitation by Visible Light using a Modified Oxynitride as a Hydrogen Evolution Photocatalyst*. J. AM. CHEM. SOC., v. 132, p. 5858–5868, 2010.

MAEDA, K.; MALLOUK, T. E. *Comparison of two- and three-layer restacked Dion–Jacobson phase niobate nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen evolution*. J. Mater. Chem., v. 19, p. 4813–4818, 2009.

MAIA, A. S.; CHEVIR, F.; DEMANGE, V.; BOUQUET, V.; PASTUREL, M.; DEPUTIER, S.; LEBULLENGER, R.; GUILLOUX-VIRY, M.; TESSIER, F. *Preparation of niobium based oxynitride nanosheets by exfoliation of Ruddlesden-Popper phase precursor*. Solid State Sciences, 2015.

DŽIMBEG-MALČIĆ, V.; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Z.; ITRIĆ, K.; *Kubelka-munk theory in describing optical properties of paper (i)*. Technical Gazette 18, 117-124, 2011.

MATTHEWS, R.; *Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase*. Solar Energy, 38(6), p.405-413, 1984.

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.

MONTASSERASADI, D.; GRANIER, M. W.; SPINU, L.; RAI, S. C.; ZHOU, W.; WILEY, J. B.; *Synthesis and characterization of the rare-earth Dion–Jacobson layered perovskites, APrNb₂O₇ (A = Rb, Cs and CuCl)*. The Royal Society of Chemistry, 2015.

MORAES, S. G.; SANCHES, F. R.; DURÁN, N.; *Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes*. Chemosphere, 40(4), p.369-373, 2000.

MOURA, K. F.; *BaSnO₃:Fe,N na forma depós e filmes para fotodegradação de corantes*. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, 2017.

NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2009.

O'NEILL, C.; HAWKES, F.; HAWKES, D.; LOURENCO, N.; PINHEIRO, H.; DELEE, W.; *ChemInform Abstract: Color in Textile Effluents - Sources, Measurement, Discharge Consents and Simulation*. ChemInform, 31(4), p.no-no, 2010.

OPPENLÄNDER, T.; *Photochemical purification of water and air*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

PAN, C.; TAKATA, T.; NAKABAYASHI, M.; MATSUMOTO, T.; SHIBATA, N.; IKUHARA, Y.; DOMEN, K.; *A Complex Perovskite-Type Oxynitride: The First Photocatalyst for Water Splitting Operable at up to 600 nm*. Angew. Chem., v. 127, p. 1 – 6, 2015.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental, 47(4), p. 219-256, 2004.

PINHEIRO, H.; TOURAUD, E.; THOMAS, O.; *Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters*. Dyes and Pigments, 61(2), p.121-139, 2004.

RANMOHOTTI, K. G. S.; JOSEPHA, E.; CHOI, J.; ZHANG, J.; WILEY, J. B.; *Topochemical Manipulation of Perovskites: Low-Temperature Reaction Strategies for Directing Structure and Properties*. Adv. Mater., v. 23, p. 442–460, 2011.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. SALMAN. *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*. Chemical Engineering Journal, v. 151, n. 1, p. 10-18, 2009.

SAKTHIVEL, S.; JANCZAREK, M.; KISCH, H.; *Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO₂*. The Journal of Physical Chemistry B, 108(50), p. 19384-19387, 2004.

SATO, M.; ABO, J.; JIN, T.; *Structure examination of NaLaNb₂O₇ synthesized by soft chemistry*. Solid State Ionics, v. 57, p. 285-293, 1992.

SCAIFE, D.; *Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy*. Solar Energy, 25(1), p.41-54, 1980.

SCHAAK, R. AND MALLOUK, T.; *Synthesis, Proton Exchange, and Topochemical Dehydration of New Ruddlesden–Popper Tantalates and Titanotantalates*. Journal of Solid State Chemistry, 155(1), p.46-54, 2000.

SCHAAK, R. E.; MALLOUK, T. E.; *Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions*. Chem. Mater. v. 14, p. 1455-1471, 2002.

SCHAAK, R.; MALLOUK, T.; *Prying Apart Ruddlesden–Popper Phases: Exfoliation into Sheets and Nanotubes for Assembly of Perovskite Thin Films*. Chemistry of Materials, 12(11), pp.3427-3434, 2000.

SCHÖLLHORN, R.; *Intercalation Systems as Nanostructured Functional Materials*. Chemistry of Materials, 8(8), pp.1747-1757, 1996.

SCHOTTENFELD, J.; BENESI, A.; STEPHENS, P.; CHEN, G.; EKLUND, P.; MALLOUK, T.; *Structural analysis and characterization of layer perovskite oxynitrides made from Dion–Jacobson oxide precursors*. Journal of Solid State Chemistry, 178(7), p. 2313-2321, 2005.

SERPONE, S.; V. EMELIE; *Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis*. Journal of Photoenergy.4, 91–131, 2002.

SHAHEEN, B.; HAFEZ, A.; MURALI, B.; KIRMANI, A.; AMASSIAN, A.; MOHAMMED, O.; ALLAM, N. (2016). *10-fold enhancement in light-driven water splitting using niobium oxynitride microcone array films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 151, p.149-153, 2016.

SHANG, G.; FU, H.; YANG, S.; XU, T.; *Mechanistic Study of Visible-Light-Induced Photodegradation of 4-Chlorophenol by TiO_{2-x}N_x with Low Nitrogen Concentration*. International Journal of Photoenergy, p.1-9, 2012.

SHIGUIHARA, A. L.; *Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros*. Tese de Doutorado, 2010.

SHIGUIHARA, A. L.; *Hexaniobato lamelar: Estudos de esfoliação e intercalação*. Dissertação de Mestrado, 2004.

SILVA, A. S. B.; *Síntese e caracterização de KNbO_3 aplicado na fotodegradação remazol amarelo ouro em solução aquosa*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2014.

SIRITANARATKUL, B.; MAEDA, K.; HISATOMI, T.; DOMEN, K. *Synthesis and Photocatalytic Activity of Perovskite Niobium Oxynitrides with Wide Visible-Light Absorption Bands*. Chem Sus Chem, v. 4, p. 74–78, 2011.

SOBREIRA, L. A. D.; *Estudo da degradação do corante amarelo ouro RNL 133% através do processo foto-fenton*. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2009.

SUN, C.; PENG, P.; ZHU, L.; ZHENG, W.; ZHAO, Y.; *Designed Reversible Alkylamine Intercalation-Deintercalation in the Layered Perovskite-Type Oxide $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$* . European Journal of Inorganic Chemistry, 2008(24), p.3864-3870, 2008.

SURI, R.; LIU, J.; HAND, D.; CRITTENDEN, J.; PERRAM, D.; MULLINS, M.; *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*. Water Environment Research, 65(5), pp.665-673, 1993.

TAKAHASHI, S.; NAKATO, T.; HAYASHI, S.; SUGAHARA, Y.; KURODA, K.; *Formation of Methoxy-Modified Interlayer Surface via the Reaction between Methanol and Layered Perovskite $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . Inorganic Chemistry, 34(20), p. 5065-5069, 1995.

TAMBOSI, J. L. *Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica*. Dissertação de Mestrado. UFSC, 2005.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F.; *Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos*. Caderno Temático, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química-IQ. Laboratório de Química Ambiental-LQA.; 2004.

TEIXEIRA, T. P. F.; *Avaliação da eficiência do uso de Hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluente de indústria têxtil*. Dissertação de Mestrado, 2011.

TESSIER, F.; MAILLARD, P.; CHEVIRÉ, F.; DOMEN, K.; KIKKAWA, S.; *Optical properties of oxynitride powders*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 117(1361), p.1-5, 2009.

WANG, C. C., LEE, C. K., LYU, M. D., JUANG, L. C.; *Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters*. Dyes and Pigments, v. 76, n. 3, p. 817-824, 2008.

WANG, P.; CHEN, P.; KOSTKA A.; MARSCHALL, R.; WARK, M. *Control of Phase Coexistence in Calcium Tantalate Composite Photocatalysts for Highly Efficient Hydrogen Production*. Journal Chemistry of Materials, v. 25, p. 4739–4745, 2013.

WANG, P.; CHEN, P.; KOSTKA A.; MARSCHALL, R.; WARK, M. *Control of Phase Coexistence in Calcium Tantalate Composite Photocatalysts for Highly Efficient Hydrogen Production*. Journal Chemistry of Materials, v. 25, p. 4739–4745, 2013.

WANG, P.; SCHWERTMANN, L.; MARSCHALL, R.; WARK, M. *Tetragonal tungsten bronze-type nanorod photocatalysts with tunnel structures: Ta substitution for Nb and overall water splitting*. J. Mater. Chem. A, v. 2, p. 8815, 2014.

WANG, W.; TADÉ, M. O.; SHAO, Z.; *Nitrogen-doped simple and complex oxides for photocatalysis: a review*. Progress in Materials Science, 2017.

WU, J.; HUANG, Y.; LI, T.; LIN, J.; HUANG, M.; WEI, Y.; *Photocatalytic activities of layered intercalated materials $H_2NiTi_4O_{10}/TiO_2$ under UV and visible light irradiation*. MRS Proceedings, 876, 2005.

YAN, L.; ZHANG, T.; LEI, W.; XU, Q.; ZHOU, X.; XU, P.; WANG, Y.; LIU, G.; Catalytic activity of gold nanoparticles supported on $KNbO_3$ microcubes. *Catalysis Today*, 224, p.140-146, 2014.

YANG, G.; KONG, Y.; HOU, W.; YAN, Q.; *Heating Behavior and Crystal Growth Mechanism in Microwave Field*. J. Phys. Chem. B, v. 109, p. 1371-1379, 2005.

YAO, W.; YE, J.; *Photocatalytic properties of a novel layered photocatalyst $CsLaSrNb_2NiO_9$* . Catalysis Letters, 110(1-2), p. 139-142, 2006.

YIM, H.; YEON YOO, S.; SUNG, Y.; CHOI, J.; *Synthesis and dielectric properties of strontium substituted calcium niobate ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 622, p.373-378, 2015.

YIP, T. W. S.; CUSSEN, E. J.; Ion Exchange and Structural Aging in the Layered Perovskite Phases $H_{1-x}Li_xLaTiO_4$. *Inorganic Chemistry*. V. 52, p. 6985–6993, 2013.

YUAN, H.; NGUYEN, M.; HAMMER, T.; KOSTER, G.; RIJNDERS, G.; ELSHOF, J. E. T.; *Synthesis of $KCa_2Nb_3O_{10}$ Crystals with Varying Grain Sizes and Their Nanosheet Monolayer Films As Seed Layers for PiezoMEMS Applications*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015.

ZHANG, T.; ZHAO, K.; YU, J.; JIN, J.; QI, Y.; LI, H.; HOU, X.; LIU, G. *Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal $KNbO_3$ microcubes*. *Nanoscale*, v. 5, p. 8375 – 8383, 2013.

ZHONG, Z.; DING, W.; HOU, W.; CHEN, Y.; *Preparation, Characterization, and Ferroelectric Properties of the Alkylamine-Intercalated Layered Perovskite-Type Oxides ($C_nH_{2n+1}NH_3-Sr_2Nb_3O_{10}$, $n = 1-6$)*. *Chem. Mater.* V. 13, p. 538-542, 2001.

ZHOU, F.; JIANG, Z.; QIN, X.; ZHAO, Y.; JIANG, L.; ZHI, J.; XIAO, T.; EDWARDS, P.; *Template-free synthesis of mesoporous N-doped $SrTiO_3$*

perovskite with high visible-light-driven photocatalytic activity. Chemical Communications, 48(68), p. 8514, 2012.

ZHU, X. *Piezoelectric Ceramic Materials: Processing, Properties, Characterization, and Applications*. Nova Science Publishers, Inc. 2010.

ZVEREVA, I. A.; SILYUKOV, O. I.; CHISLOV, M. V. *Ion-Exchange Reactions in the Structure of Perovskite-like Layered Oxides: I. Protonation of NaNdTiO_4 Complex Oxide*. v. 81, n. 7, p. 1434–1441, 2011.

Anexos

ANEXO I

Neste anexo, conta nas Tabelas 15 e 16 as condições dos processos de otimização para síntese do KCNO e KSNO.

Tabela 15 - Otimização do processo de síntese para o KCNO

KCNO - Sínteses	Condições
KCNO_1	- Nb₂O₅, K₂CO₃ (Vetec) 20% de excesso, Ca(C₂H₃O₂)₂.H₂O - Barquinha Aberta - Almofariz e Pistilo - Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_2	- Nb₂O₅, K₂CO₃ (Vetec) 20% de excesso, Ca(C₂H₃O₂)₂.H₂O - Barquinha Aberta - Moinho de bolas - Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_3	- Nb₂O₅, K₂CO₃ (Vetec) 20% de excesso, Ca(C₂H₃O₂)₂.H₂O - Barquinha Fechada - Moinho de bolas - Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_4	- Nb₂O₅, K₂CO₃ (Carbonato Novo) 20% de excesso, Ca(C₂H₃O₂)₂.H₂O - Barquinha Fechada - Moinho de bolas - Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_5	- Nb₂O₅, K₂CO₃ (Carbonato Novo) 10% de excesso, Ca(C₂H₃O₂)₂.H₂O - Barquinha Fechada - Almofariz e Pistilo - Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_6	- Nb₂O₅, K₂CO₃ (Carbonato Novo) 20% de excesso, Ca(C₂H₃O₂)₂.H₂O - Barquinha Aberta - Almofariz e Pistilo - Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_7	- Nb₂O₅, K₂CO₃ (Carbonato Novo) 10% de excesso, Ca(C₂H₃O₂)₂.H₂O - Barquinha Aberta - Almofariz e Pistilo - Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_8	Nb₂O₅, K₂CO₃ (Carbonato Novo) 15% de excesso, Ca(OH)₂

	• Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_9	• Nb₂O₅, K₂CO₃ (Carbonato Novo) 15% de excesso, Ca(OH)₂ • Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 800 °C, 10 °C/min por 12 horas (1° ciclo) Tamb – 950 °C, 10°C/min por 24 horas (2° ciclo)
KCNO_10	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 15% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) • Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_11	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 20% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) • Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 10 horas
KCNO_12	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 20% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) • Barquinha Aberta • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 10 horas
KCNO_13	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 20% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Aberta • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 10 horas
KCNO_14	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 20% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 10 horas
KCNO_15	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 20% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KCNO_16	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 30% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_17	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 50% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_18	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 50% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha.

	• Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Síntese para 2 gramas • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_19	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 50% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1300 °C, 10 °C/min por 12 horas
KCNO_20	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 40% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_21	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 40% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_22	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 50% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_23	• Nb₂O₅, K₂CO₃ com 50% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_24	• Nb₂O₅, K₂CO₃ (seco em estufa) com 50% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_25	• Nb₂O₅, K₂CO₃ (Novo) com 50% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh) e em pastilha. • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_26	• Nb₂O₅, K₂C₂O₄.H₂O com 30% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KCNO_27	• Nb₂O₅, K₂C₂O₄.H₂O com 50% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 12 horas
KCNO_27	• Nb₂O₅, K₂C₂O₄.H₂O com 80% de excesso, Ca(OH)₂ (Precusores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 5 °C/min por 12 horas

Tabela 16 - Otimização de síntese para o KSNO

KSNO - Sínteses	Condições
KSNO_1	• Nb_2O_5, K_2CO_3 (Vetec) 20% de excesso, SrCO_3 • Barquinha Aberta • Homogeneização em almofariz e pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 10 horas (Patamar 1) • 1100 °C – 700 °C, 1°C/min por 17 horas (Paramar 2)
KSNO_2	• Nb_2O_5, K_2CO_3 50% de excesso, SrCO_3, precursores peneirados a 200 mesh, e em pastilha • Barquinha Fechada • Homogeneização em almofariz e pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas.
KSNO_3	• Nb_2O_5, K_2CO_3 50% de excesso, SrCO_3, precursores peneirados a 200 mesh, e em pastilha • Barquinha Fechada • Homogeneização em almofariz e pistilo • Tamb – 1000 °C, 10 °C/min por 16 horas.
KSNO_4	• Nb_2O_5, K_2CO_3 50% de excesso, SrCO_3, precursores peneirados a 200 mesh, e em pastilha • Barquinha Fechada • Homogeneização em almofariz e pistilo • Tamb – 1000 °C, 10 °C/min por 16 horas.
KSNO_5	• Nb_2O_5, K_2CO_3 60% de excesso, SrCO_3, precursores peneirados a 200 mesh, e em pastilha • Barquinha Fechada • Homogeneização em almofariz e pistilo • Tamb – 1000 °C, 10 °C/min por 16 horas.
KSNO_6	• Nb_2O_5, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com 30% de excesso, SrCO_3 (Precursores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KSNO_7	• Nb_2O_5, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com 20% de excesso, SrCO_3 (Precursores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KSNO_8	• Nb_2O_5, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com 40% de excesso, SrCO_3 (Precursores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 10 °C/min por 16 horas
KSNO_9	• Nb_2O_5, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com 50% de excesso, SrCO_3 (Precursores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1100 °C, 5 °C/min por 16 horas
KSNO_10	• Nb_2O_5, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com 40% de excesso, SrCO_3 (Precursores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 16 horas
KSNO_11	• Nb_2O_5, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com 50% de excesso, SrCO_3 (Precursores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada

	• Homogeneização com água no almofariz e Pistilo Tamb – 1100 °C, 5 °C/min por 16 horas
KSNO_12	• Nb₂O₅, K₂C₂O₄.H₂O com 60% de excesso, SrCO₃ (Precusores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 16 horas
KSNO_13	• Nb₂O₅, K₂C₂O₄.H₂O com 50% de excesso, SrCO₃ (Precusores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 12 horas
KSNO_14	• Nb₂O₅, K₂C₂O₄.H₂O com 50% de excesso, SrCO₃ (Precusores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 10 horas
KSNO_15	• Nb₂O₅, K₂C₂O₄.H₂O com 20% de excesso, SrCO₃ (Precusores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 10 horas
KSNO_16	• Nb₂O₅, K₂C₂O₄.H₂O com 80% de excesso, SrCO₃ (Precusores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 10 °C/min por 12 horas
KSNO_16	• Nb₂O₅, K₂C₂O₄.H₂O com 80% de excesso, SrCO₃ (Precusores peneirados a 200 mesh). • Barquinha Fechada • Homogeneização com água no almofariz e Pistilo • Tamb – 1200 °C, 5 °C/min por 12 horas

ANEXO II

Neste anexo estão contidas as curvas de PL relatadas neste trabalho, após suas deconvoluções no programa Peak Fit.

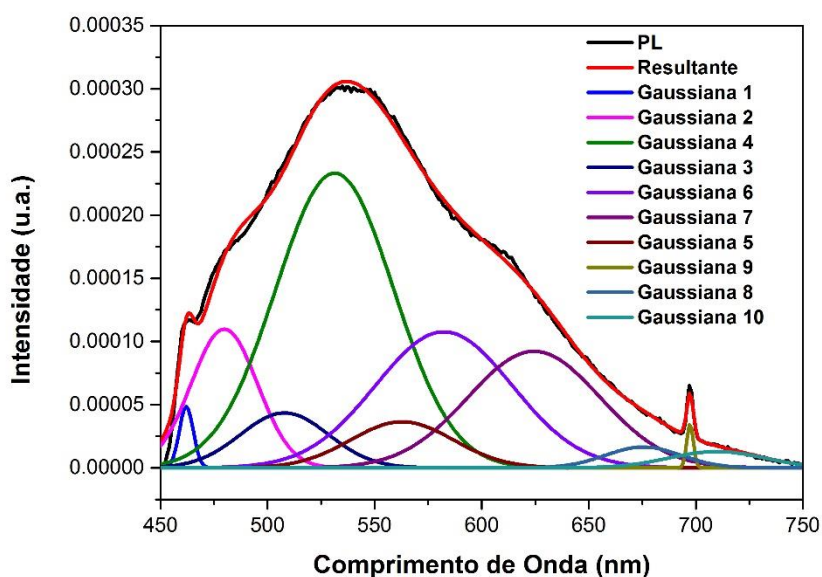


Figura 45 - Deconvolução da PL do KCNO

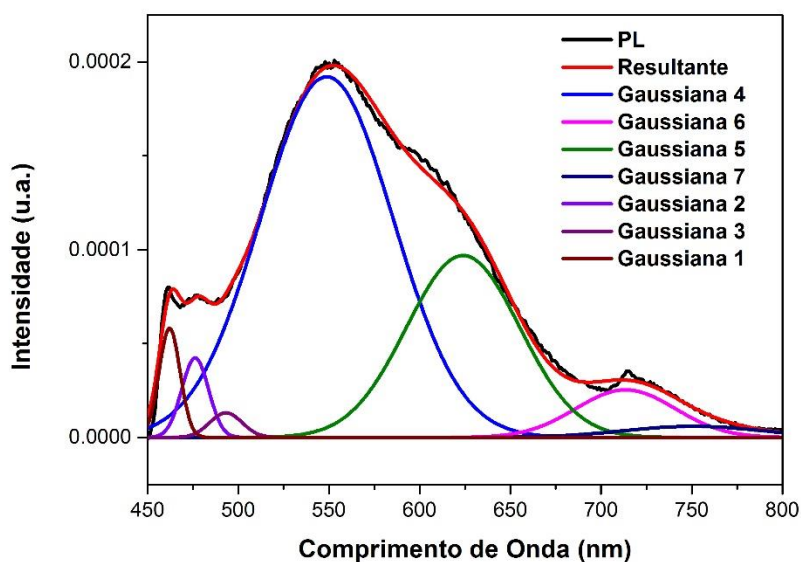


Figura 46 - Deconvolução da PL do HCNO

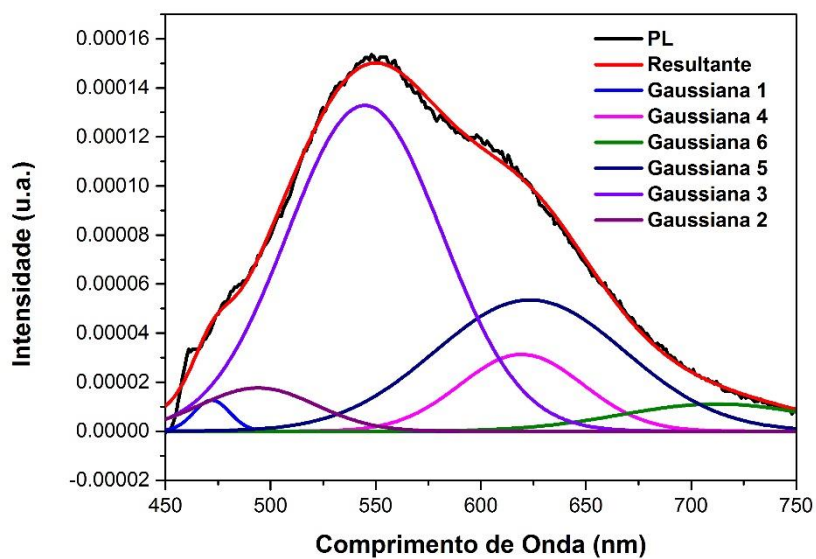


Figura 47 - Deconvolução da PL do KCNO_N

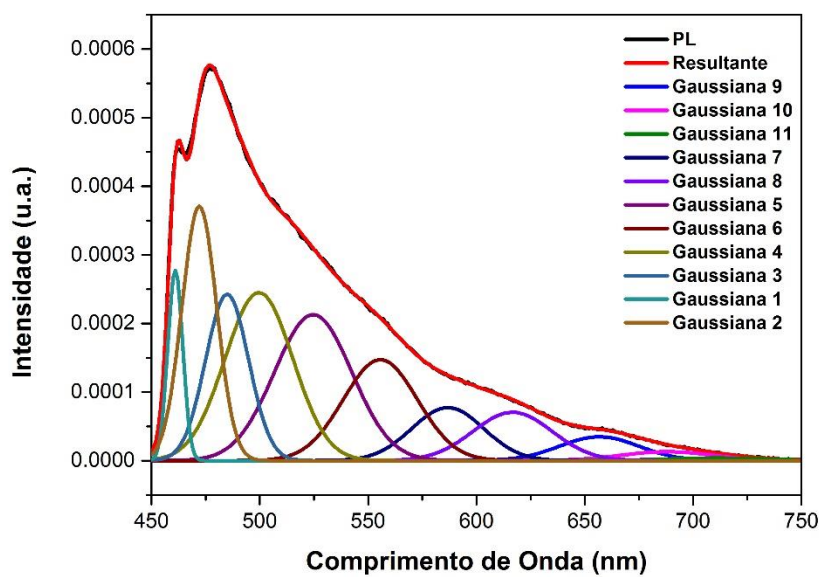


Figura 48 - Deconvolução da PL do KSNO

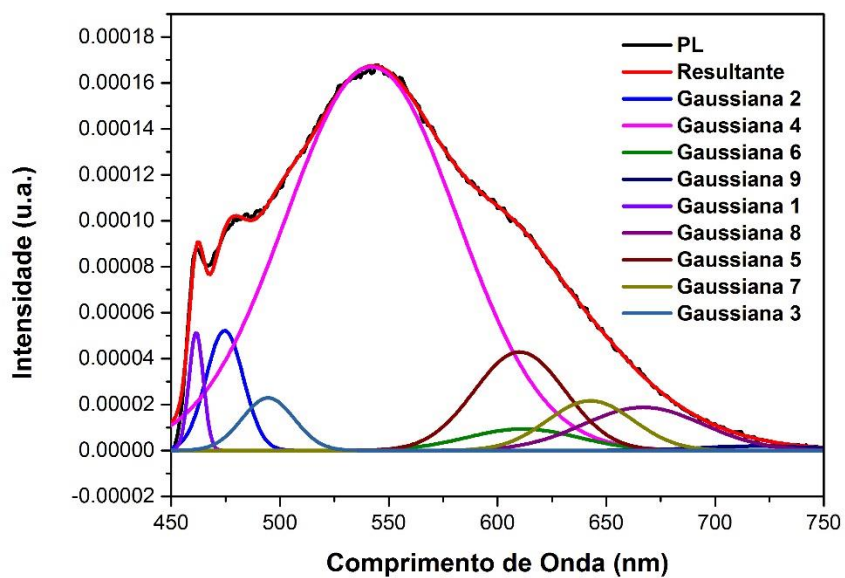


Figura 49 - Deconvolução da PL do HSNO

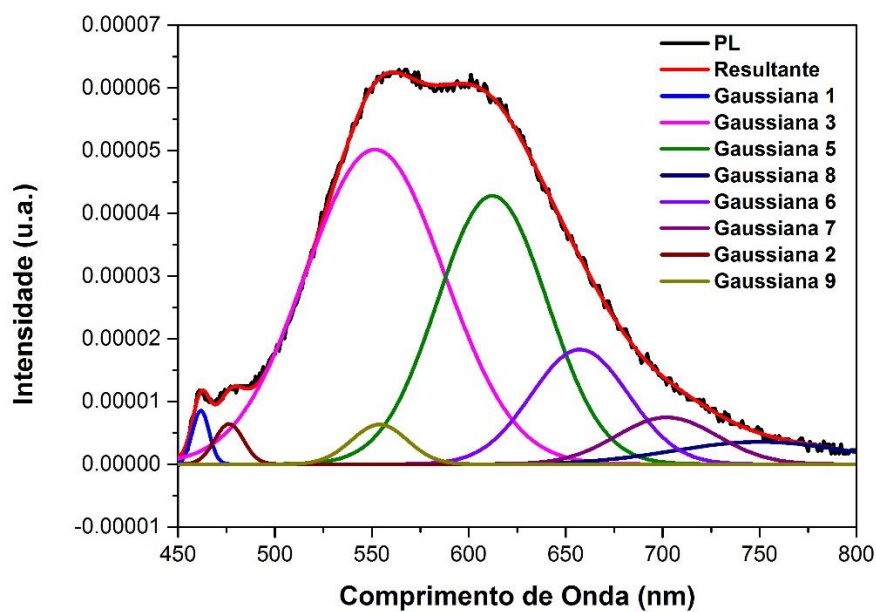


Figura 50 - Deconvolução da PL do KSNO_N

ANEXO III

Otimização dos parâmetros das reações fotocatalíticas para KCNO e KSNO

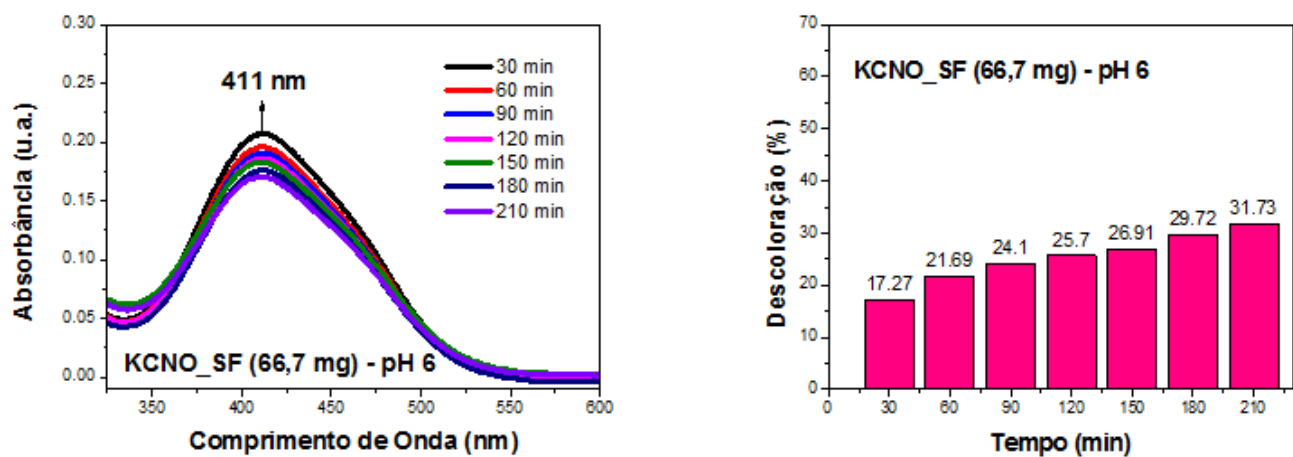


Figura 51 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_SF (66,7 mg) em pH 6

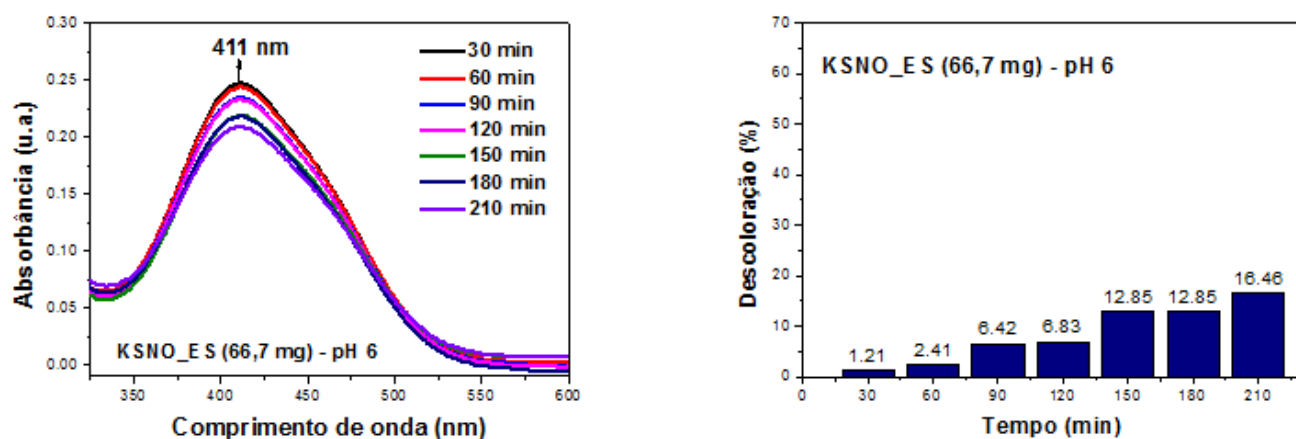


Figura 52 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_ES (66,7 mg) em pH 6

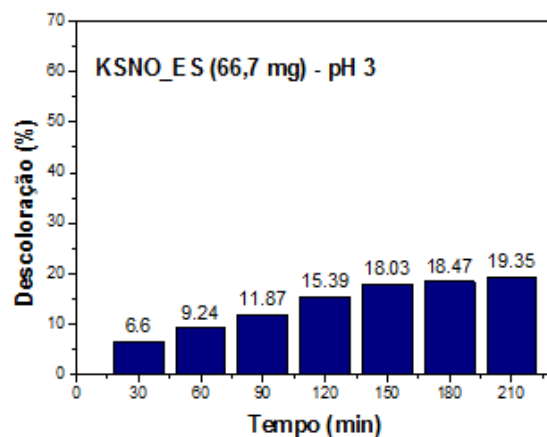
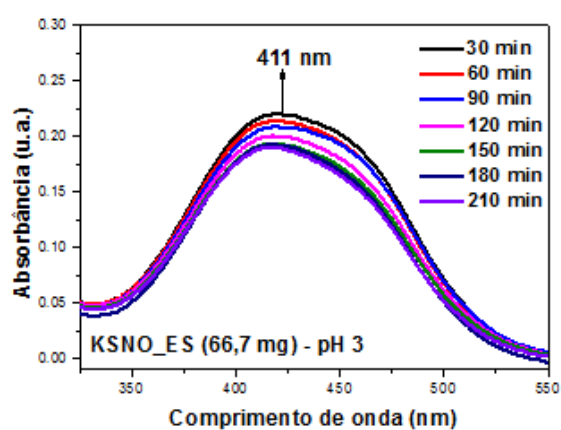


Figura 53 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_ES (66,7 mg) em pH 3

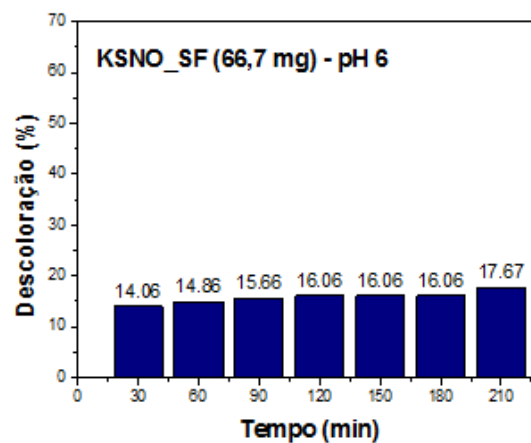
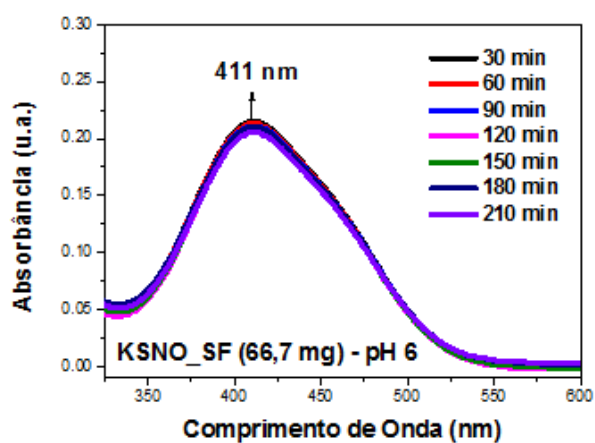


Figura 54 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_SF (66,7 mg) em pH 6

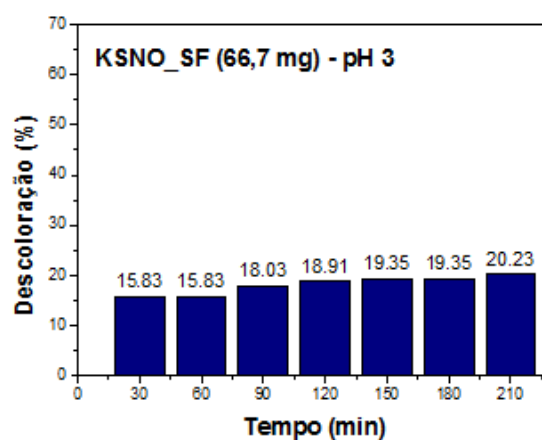
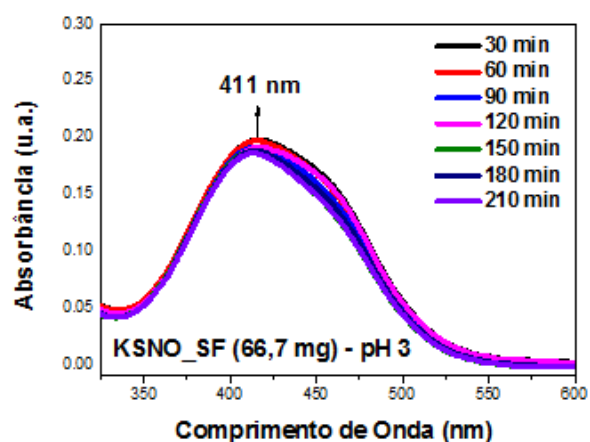


Figura 55 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_SF (66,7 mg) em pH 3

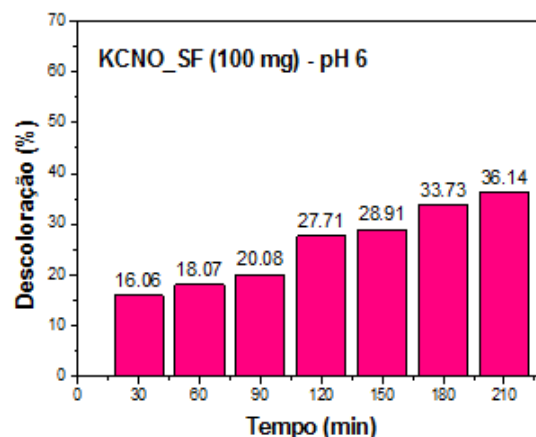
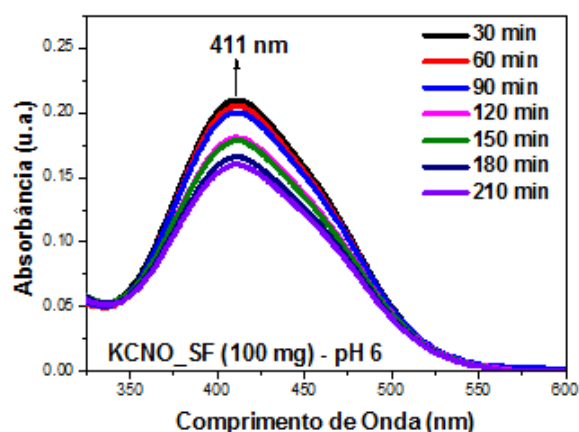


Figura 56 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_SF (100 mg) em pH 6

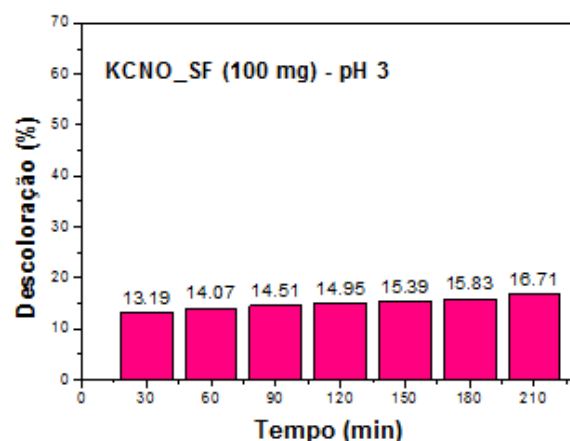
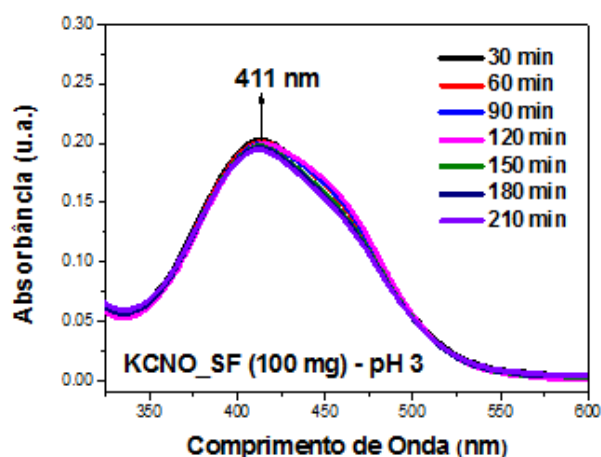


Figura 57 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_SF (100 mg) em pH 3

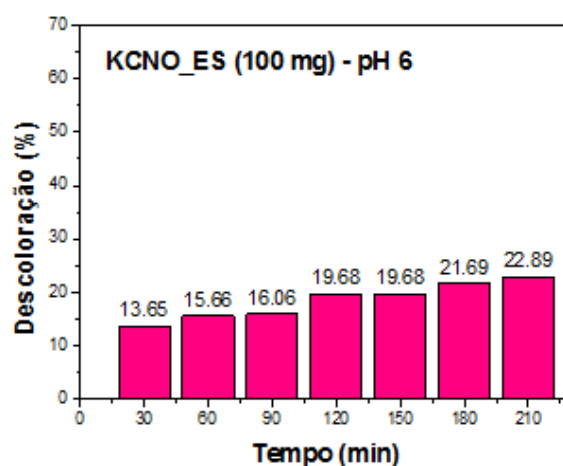
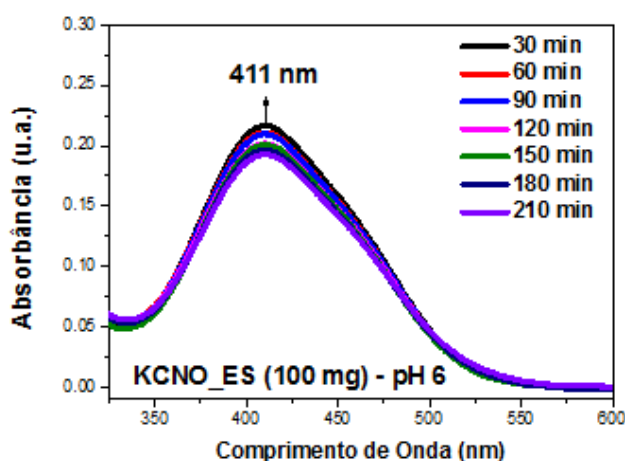


Figura 58 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_ES (100 mg) em pH 6

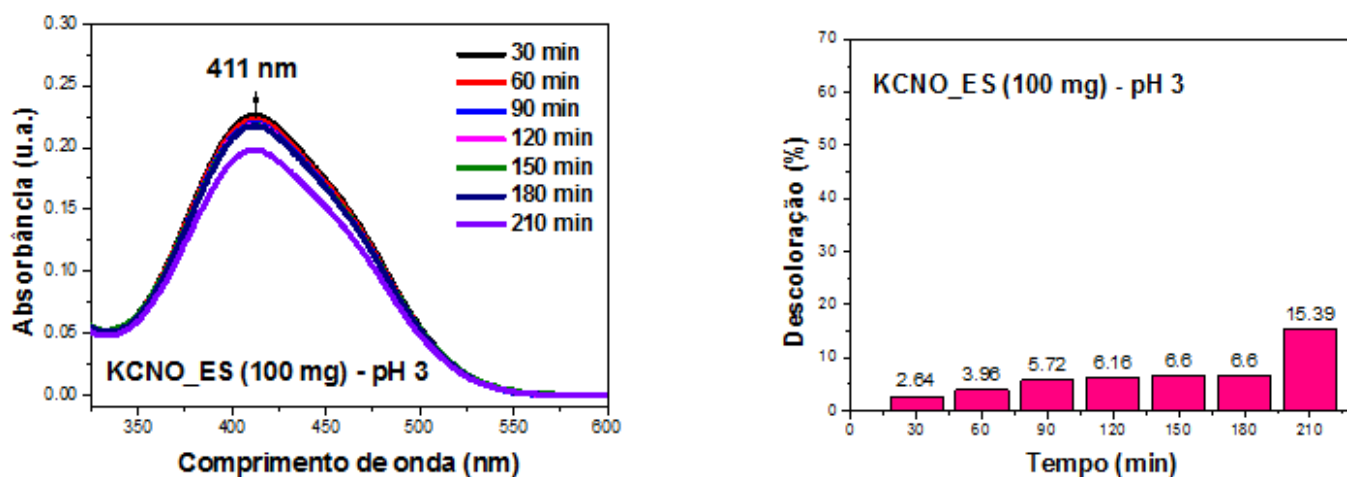


Figura 59 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_ES (100 mg) em pH 3

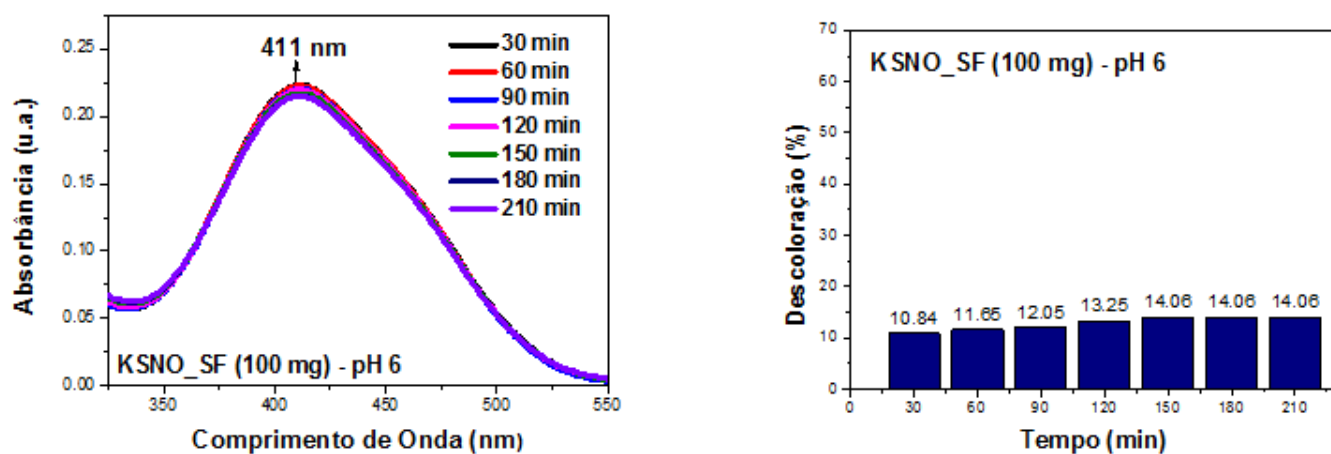


Figura 60 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_SF (100 mg) em pH 6

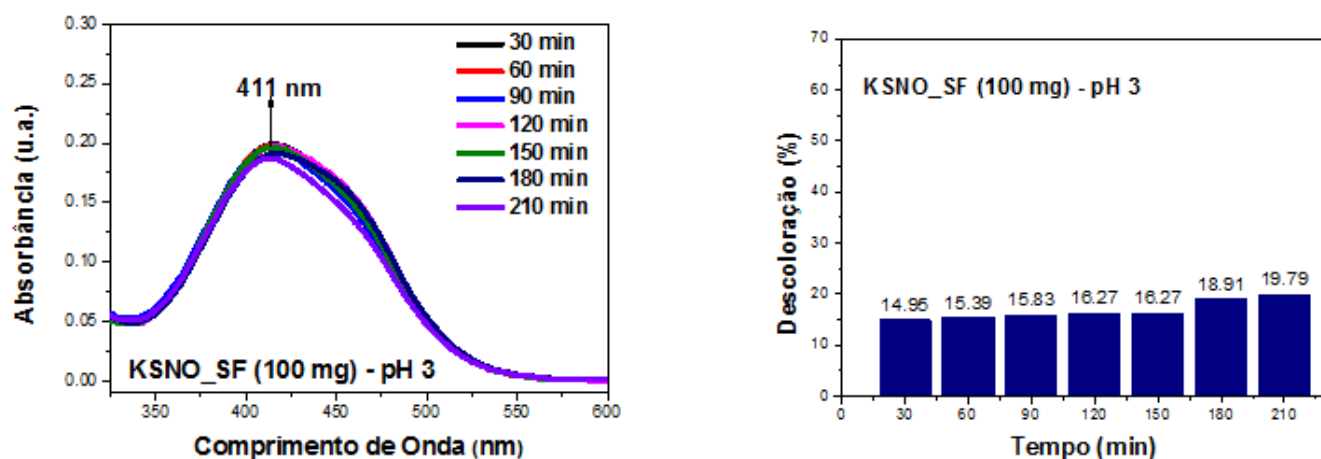


Figura 61 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_SF (100 mg) em pH 3

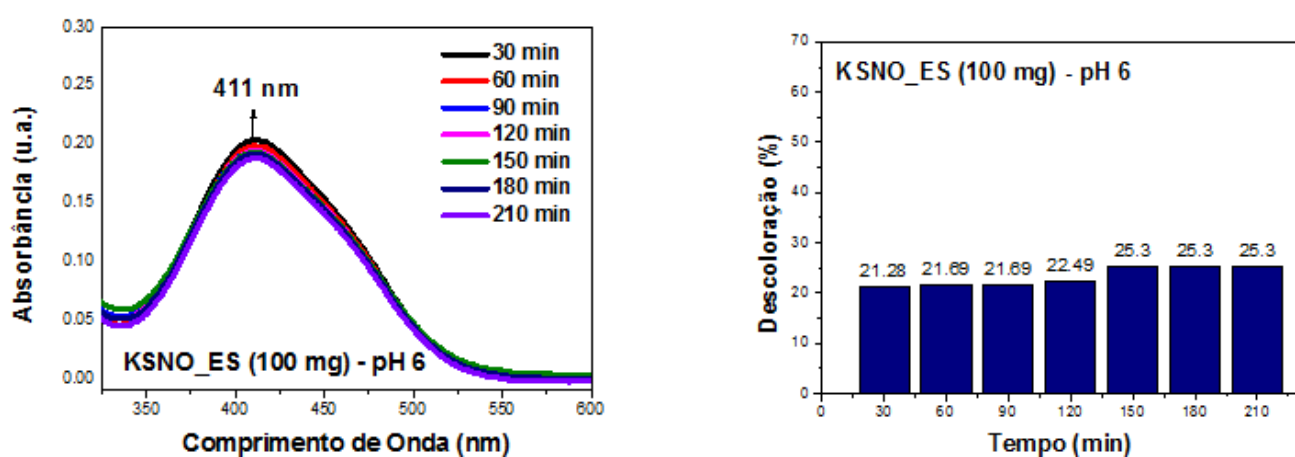


Figura 62 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_ES (100 mg) em pH 6

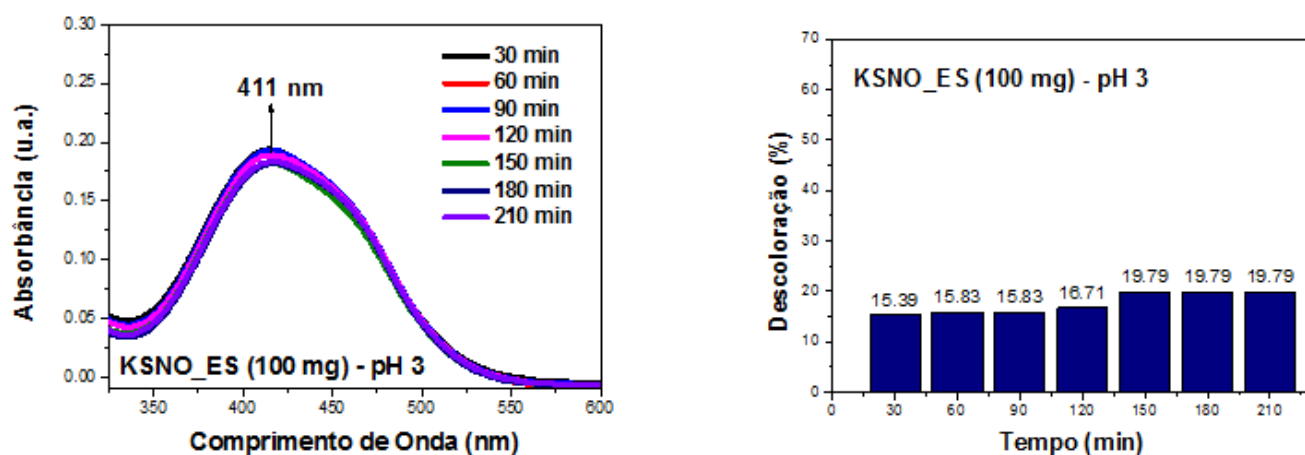


Figura 63 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_ES (100 mg) em pH 3

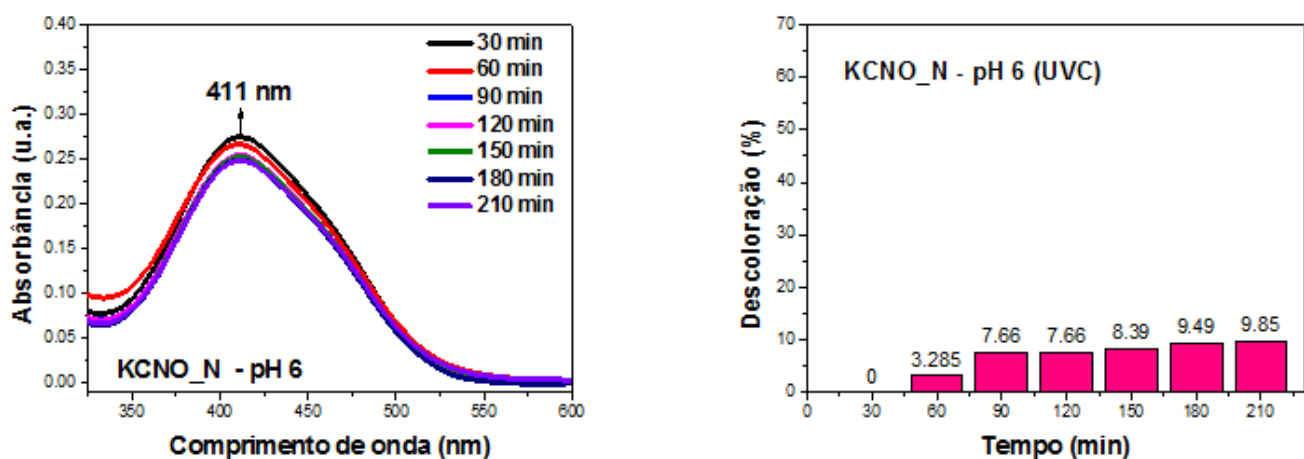


Figura 64 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_N em pH 6

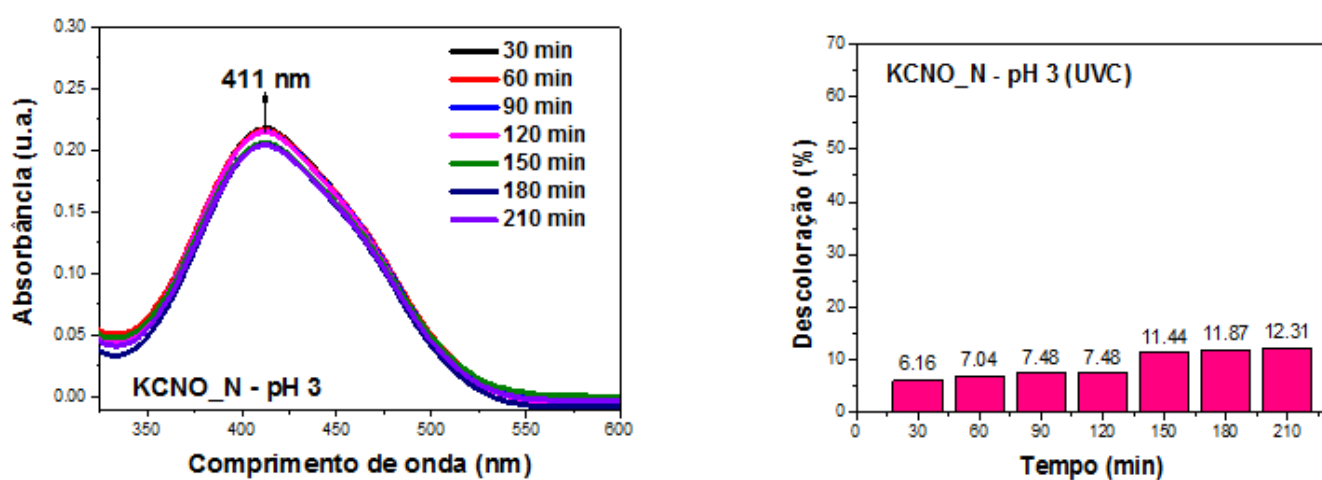


Figura 65 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KCNO_N em pH 3

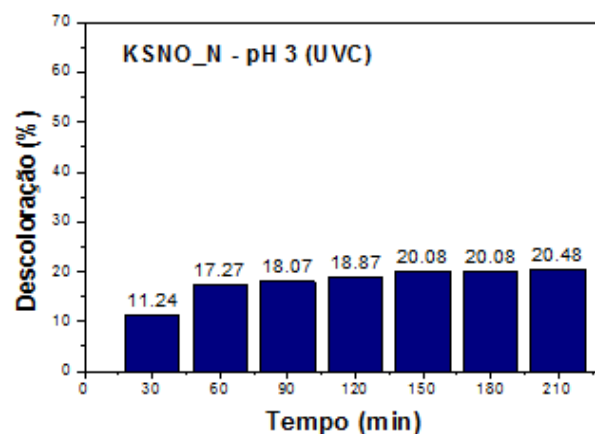
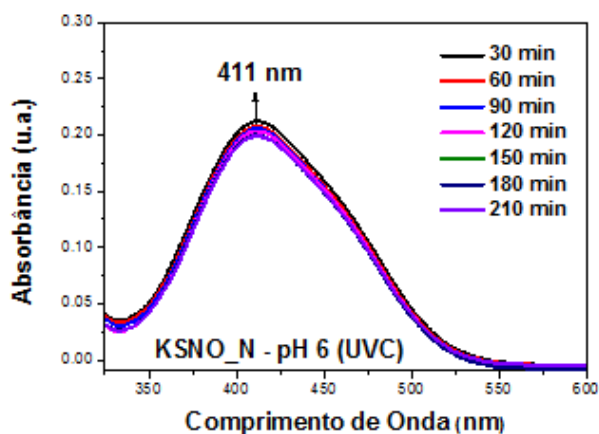


Figura 66 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_N em pH 6

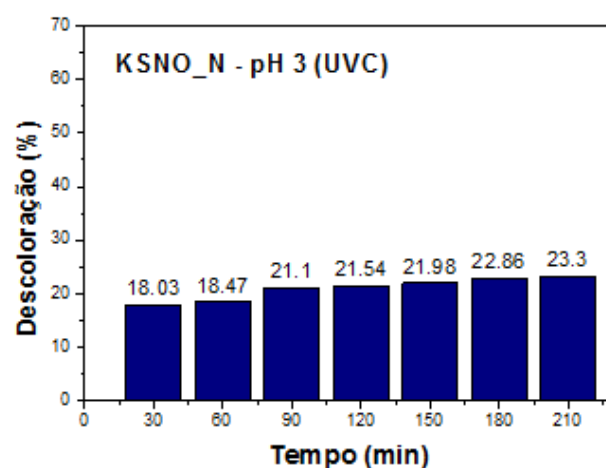
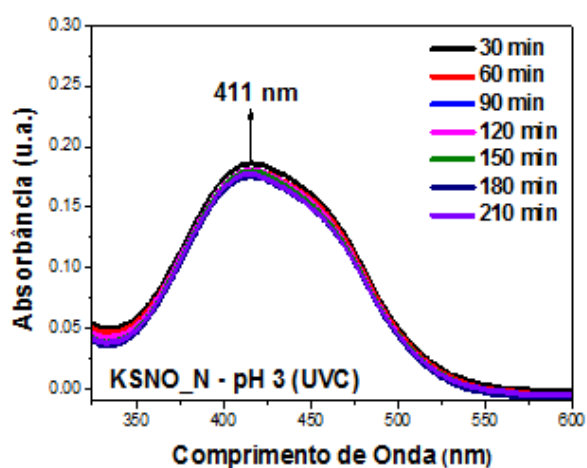


Figura 67 - Curvas e Percentagem de degradação do RNL com o KSNO_N em pH 3

ANEXO IV

Curvas de adsorção

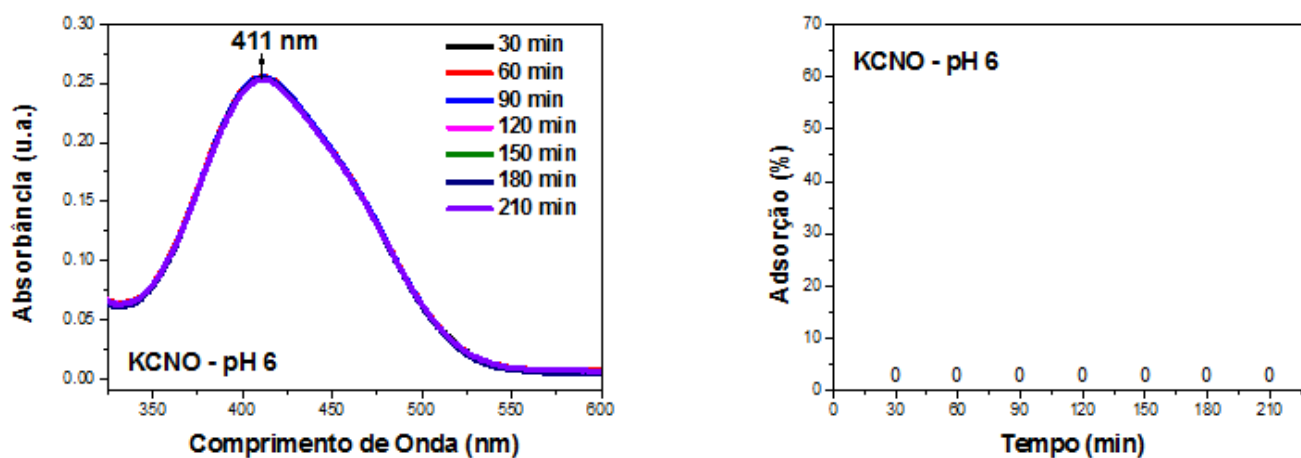


Figura 68 - Curvas e Percentagem de adsorção do KCNO em pH 6

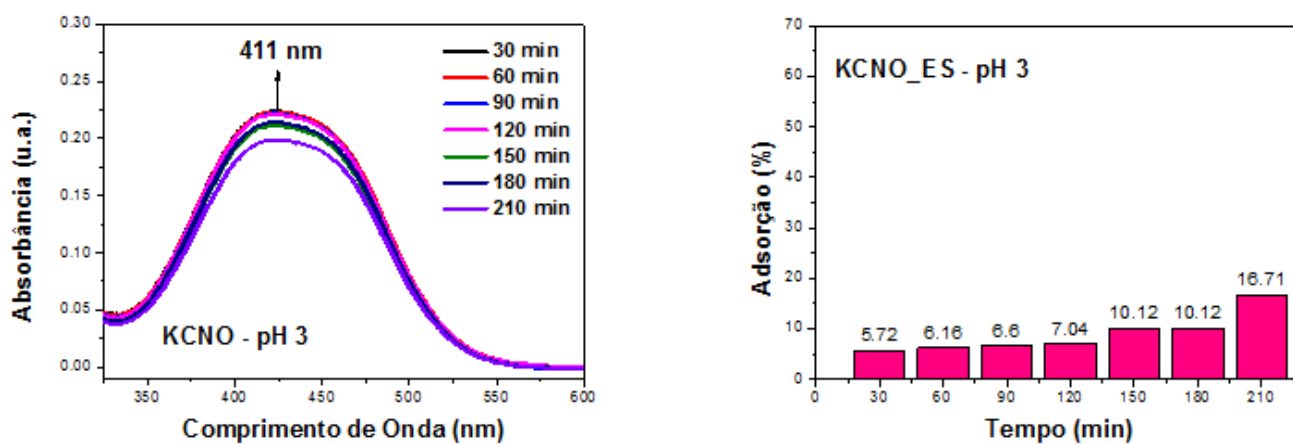


Figura 69 - Curvas e Percentagem de adsorção do KCNO em pH 3

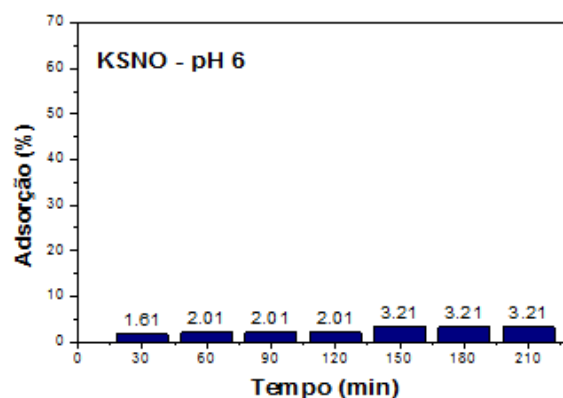
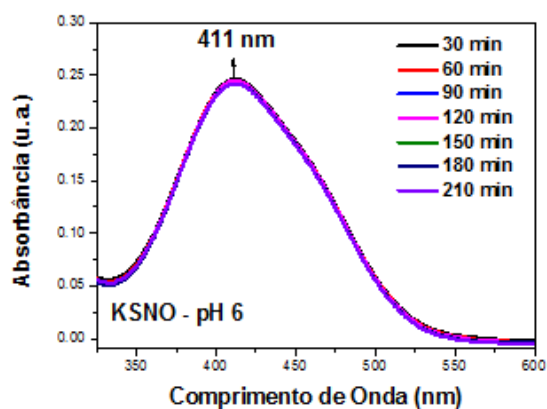


Figura 70 - Curvas e Percentagem de adsorção do KSNO em pH 6

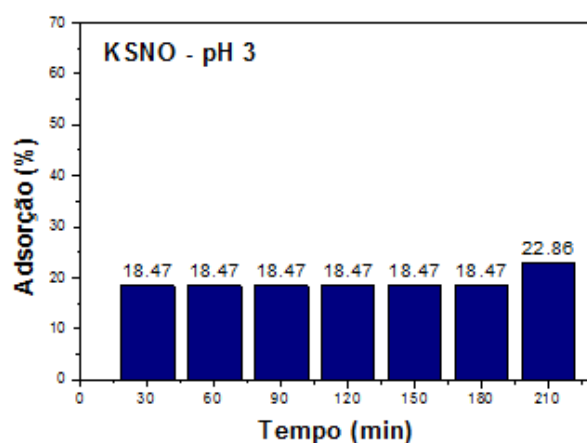
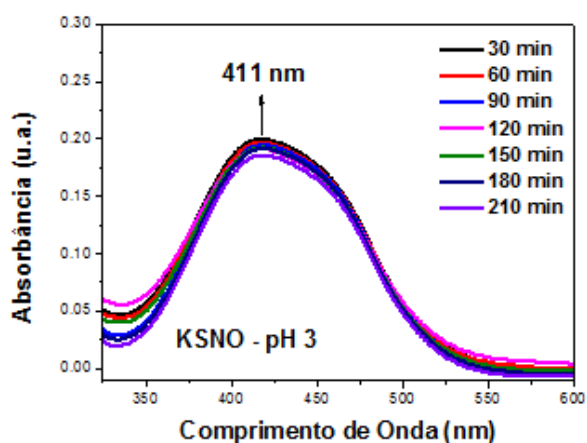


Figura 71 - Curvas e Percentagem de adsorção do KSNO em pH 3

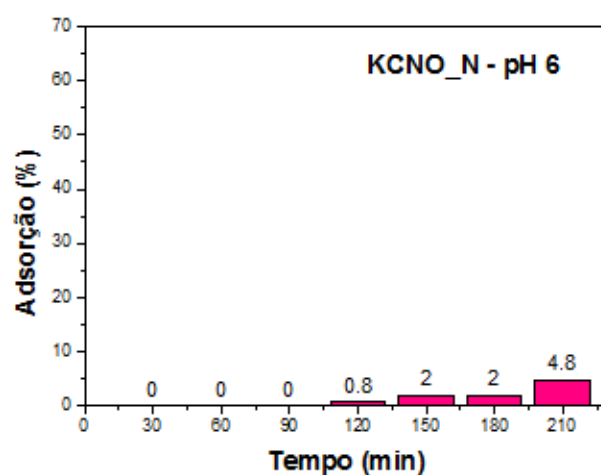
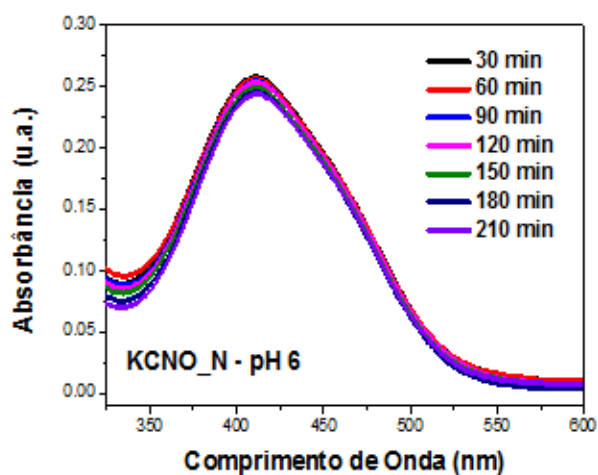


Figura 72 - Curvas e Percentagem de adsorção do KCNO_N em pH 6

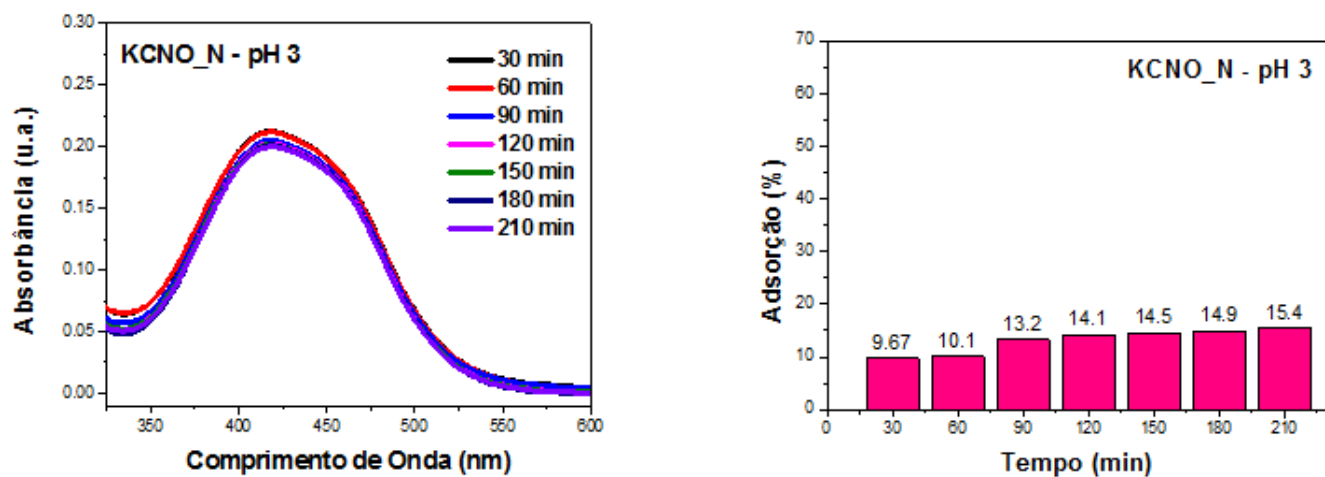


Figura 73 - Curvas e Percentagem de adsorção do KCNO_N em pH 3

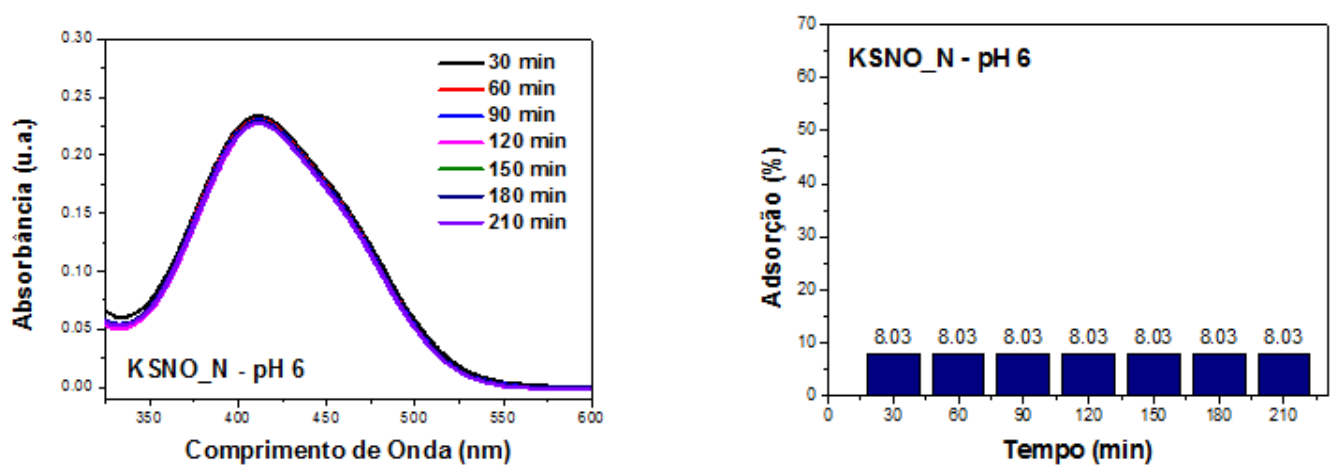


Figura 74 - Curvas e Percentagem de adsorção do KSNO_N em pH 6

ANEXO V

Neste anexo consta a comparação com ensaios fotocatalíticos envolvendo o KSNO em pH 3, com e sem retirada de alíquotas após 210 min.

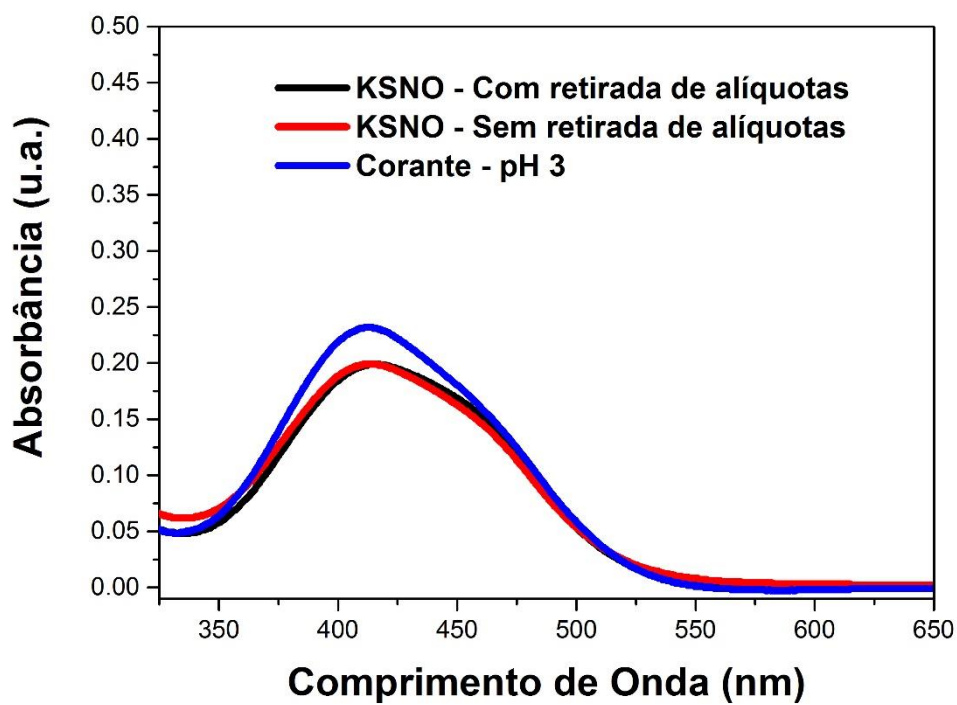


Figura 75 - Ensaio fotocatalítico em pH 3 do KSNO (Com e sem retirada de alíquotas)

ANEXO VI

Neste anexo, conta nas Tabelas 17 e 18 reúnem as percentagens de descoloração fotocatalítica do RNL através dos materiais sintetizados.

Tabela 17 - Dados de percentagem de descoloração e adsorção em pH 6

Amostra	Descoloração (%)							Adsorção (%)						
	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min
KCNO	17,3	21,7	24,1	25,7	26,9	29,7	31,7	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
KSNO	14,1	14,9	15,7	16,1	16,1	16,1	17,7	1,6	2,0	2,0	2,0	3,2	3,2	3,2
KCNO_N	0	3,3	7,7	7,7	7,7	8,4	9,5	0	0	0	0	0,8	2,0	2,0
KSNO_N	11,2	17,3	18,1	18,9	20,1	20,1	20,1	0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0

Tabela 18 - Dados de percentagem de descoloração e adsorção em pH 3

Amostra	Descoloração (%)							Adsorção (%)						
	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min
KCNO	2,6	3,9	5,7	6,2	6,6	6,6	15,4	5,7	6,2	6,6	7,0	10,1	10,1	16,1
KSNO	15,8	15,8	18,0	18,9	19,3	19,3	20,2	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
KCNO_N	6,2	7,0	7,5	7,5	11,4	11,9	12,3	9,7	10,1	13,2	14,1	14,5	14,9	15,4
KSNO_N	11,2	17,3	18,1	18,9	20,1	20,1	20,5	17,1	17,1	17,6	18,5	18,5	18,5	18,9